Über den Aufbau und Abbau von Pyrazolincarbonsäureestern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät der
Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Franz Koenig

aus Wiesbaden

Marburg 1934

Buchdruckerei Ferd. Althoff, Münster i. W., Hornstr. 1.

Als Dissertation angenommen am 14. März 1932.

Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 1932.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Meinem lieben Vater!

Theoretischer Teil.

A. Der Aufbau.

Nach den grundlegenden Arbeiten von Buchner[1]), die später v. Pechmann[2]) ergänzte, können Pyrazolincarbonsäureester durch Anlagerung alipha ischer Diazoverbindungen, wie Diazoessigester, Diazomethan und Diazoäthan, an die Ester passender ungesättigter Säuren gewonnen werden. Ueber die Struktur der Kondensationsprodukte besteht im Falle des symmetrischen Baues der ungesättigten Ester, wie bei den Fumar- und Maleinsäureestern, kein Zweifel, in allen anderen Fällen ist aber ein zwiefacher Verlauf der Reaktion denkbar.

A.
$$\begin{array}{l} R.CH\text{---}CH.CO_2R_1 \\ \quad | \qquad\quad | \\ N{=}N{-}CH.X^{3}) \end{array} \longleftarrow \quad R.CH{=}CH.CO_2R_1 + X.CHN_2$$

B.
$$\begin{array}{l} R.CH\text{---}CH.CO_2R_1 \\ \quad | \qquad\quad | \\ X.CH{-}N{=}N \end{array} \longleftarrow$$

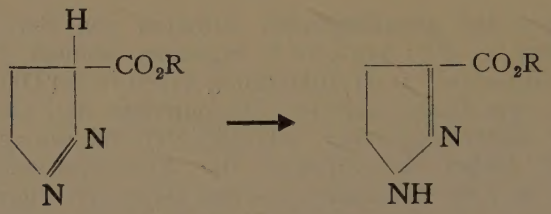
Buchner vertrat im Anfang seiner Untersuchungen die Ansicht, daß die Anlagerung im Sinne von Schema A verlaufe, jedoch wurde diese Auffassung zunächst von Sjollema[4]) in einem bestimmten Fall widerlegt, und dann zeigte v. Pechmann, daß in allen von ihm untersuchten Fällen die Angliederung des Stickstoffpaares stets in Nachbarschaft zum Carboxalkyl stattfindet. Auch die Untersuchungen von v. Auwers und Cauer[5]) bestätigen, daß die Anlagerung nur nach B verläuft und ebenso trifft dies auch bei allen meinen Versuchen zu.

Wie obige Formeln zeigen, entstehen bei der Anlagerung einer Diazoverbindung an einen Olefincarbonsäureester primär cyclische Azokörper, die man als Δ^1-Pyrazoline bezeichnen kann. Buchner war der Meinung, daß diese Substanzen sich sofort in die bekannten Δ^2-Pyrazoline mit einer Doppelbindung zwischen C und N umlagern.

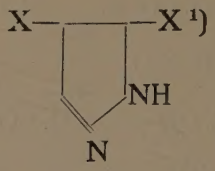
---

[1]) A. 273, 214 (1893).
[2]) B. 33, 3590, 3594, 3597 (1900).
[3]) X = H, Alkyl, CO_2R.
[4]) A. 279, 254 (1899).
[5]) A. 470, 284 (1929).

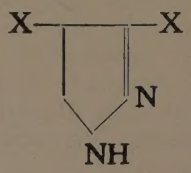
v. Auwers und Cauer konnten jedoch zeigen, daß diese Annahme nur für die Fälle gilt, in denen dem angelagerten Stickstoffpaar in α-Stellung zur Carboxylgruppe ein Wasserstoffatom zur Verfügung steht. In diesen Verbindungen wandert nämlich die Doppelbindung alsbald zur Carboxalkyl-Gruppe, wie:



Allerdings hat v. Pechmann dem Produkt aus Fumarsäureester und Diazomethan die Formel



gegeben, jedoch zeigte eine spektrochemische Untersuchung[7]) des Körpers, daß er starke Exaltationen besitzt. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die Doppelbindung zum Carboxalkyl konjugiert ist, die Verbindung also die Formel

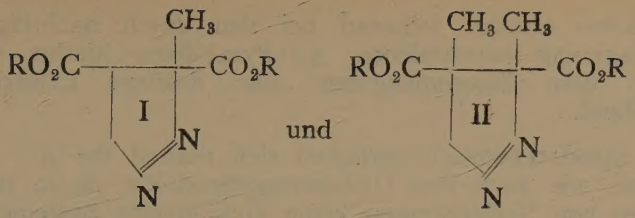


besitzt.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn das Wasserstoffatom neben der Gruppe CO_2R durch ein Radikal ersetzt ist, das geringere Wanderungsfähigkeit besitzt, z. B. Methyl; dann ist das primäre Kondensationsprodukt isolierbar, denn v. Auwers und Cauer haben im Falle des Citraconsäure- und Dimethylmaleinsäure-dimethylesters bewiesen, daß deren primäre Anlagerungsprodukte mit Diazomethan

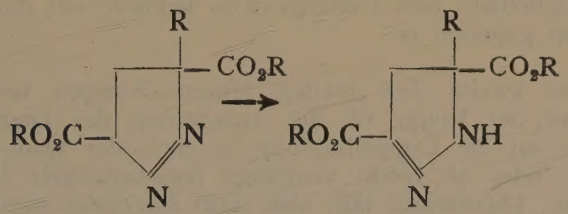
[6]) X ist in allen Formeln = CO_2CH_3 oder $CO_2C_2H_5$.

[7]) Tabelle I.



verhältnismäßig beständige Substanzen sind.

Meine erste Aufgabe war, zu untersuchen, ob es sich bei dieser Bildung von Δ^1-Pyrazolinen aus Estern mit der Atomgruppierung $C=\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CO_2R$ um eine allgemeine Erscheinung handelt, oder ob diese Substanzen nur unter bestimmten günstigen Verhältnissen erhalten werden. Eine Einschränkung ergibt sich bereits aus den früheren Arbeiten. Nie wird man bei der Anlagerung von Diazoessigester Δ^1-Pyrazoline gewinnen, da hier in jedem Fall Umlagerung in ein Δ^2-Pyrazolin mit konjugiertem System möglich ist:



Aber auch in anderen Fällen war es denkbar, daß die primären Δ^1-Verbindungen zu unbeständig wären, als daß sie gefaßt werden könnten.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich die Ester der Methacryl-, Tiglin-, Aethylidenmalon-, Mesacon- und Dimethylfumar-säure mit Diazomethan, und die beiden ersten Ester auch mit Diazoäthan kondensiert. In allen Fällen konnte das primäre Produkt einwandfrei als ein Δ^1-Pyrazolincarbonsäureester gekennzeichnet werden und zwar wurde die Charakterisierung auf dreierlei Weise durchgeführt.

1.) Durch das Verhalten gegen Phenylisocyanat.

2.) Durch Umlagerung mit Salzsäure 1 : 1 zu dem entsprechenden Δ^2-Pyrazolincarbonsäureester.

3.) Durch die spektrochemische Untersuchung.

Die ersten beiden Beweise beruhen darauf, daß wegen Fehlens einer Imidogruppe in den ursprünglichen Pyrazolinen beim Vermischen dieser mit Phenylisocyanat keine

Reaktion eintrat, während bei den durch nachträgliche Umlagerung entstandenen Δ^2-Pyrazolinen hierbei sofort nach dem Zusammengeben eine kräftige Erwärmung stattfand.

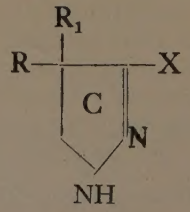
Spektrochemisch verhalten sich normal die Δ^1-Pyrazoline, wie auch ihre Umlagerungsprodukte, da in beiden Arten von Verbindungen keine konjugierten Systeme vorhanden sind. Jedoch weichen die physikalischen Konstanten der paarweise isomeren Verbindungen soweit voneinander ab, daß an ihrer Verschiedenheit kein Zweifel besteht.

Die folgende Zusammenstellung auf Seite 8a und 8b gibt einen Ueberblick über diese Versuche und deren Ergebnisse.

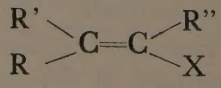
Nach dem Ausfall dieser Versuche darf man annehmen, daß die Bildung beständiger Δ^1-Pyrazoline aus Estern der Form $\begin{matrix} R\text{-}CH = C\text{-}CO_2R \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad R \end{matrix}$ regelmäßig erfolgt, solange nicht die Möglichkeit zum Uebergang in Isomere mit einer Konjugation gegeben ist.

Der zweite Teil meiner Untersuchungen beschäftigt sich mit der Frage, ob die Anlagerung der Diazoverbindungen an die Doppelbindung in cis- oder trans-Stellung erfolgt, oder ob beide Vorgänge nebeneinander herlaufen können. Theoretisch läßt sich dazu folgendes sagen:

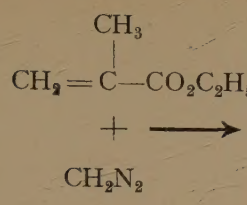
Arbeitet man mit Diazomethan und bildet sich ein Δ^2-Pyrazolin, so ist die Möglichkeit einer Stereoisomerie ausgeschlossen, wie ein Blick auf Schema C lehrt.

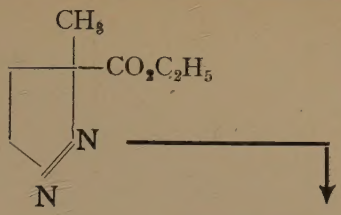


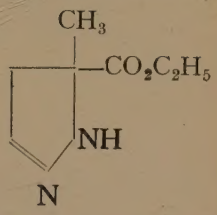
Bleibt dagegen die Reaktion bei der Bildung eines Δ^1-Pyrazolins stehen, so kann sie von einem Ester der Formel

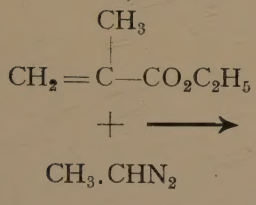


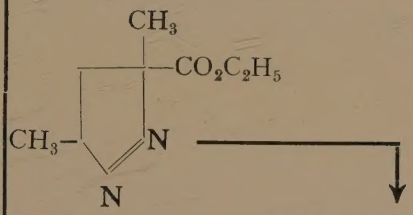
ausgehend, zu Körpern von Schema D oder E führen:

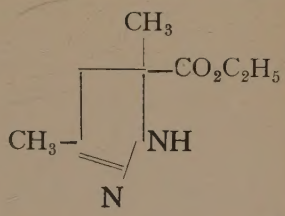

CH3
CH2 = C—CO2C2H5
+
CH2N2

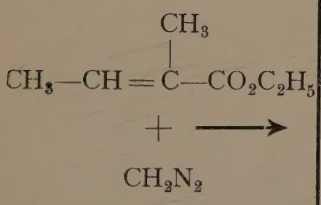

CH3
CO2C2H5
N
N

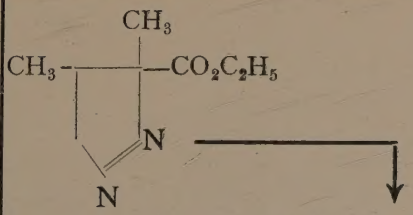

CH3
CO2C2H5
NH
N

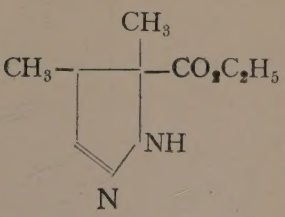

CH3
CH2 = C—CO2C2H5
+
CH3.CHN2


CH3
CO2C2H5
CH3—
N
N

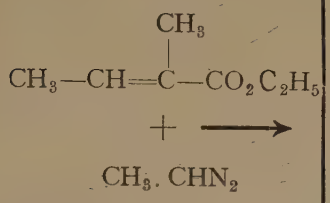

CH3
CO2C2H5
CH3—
NH
N

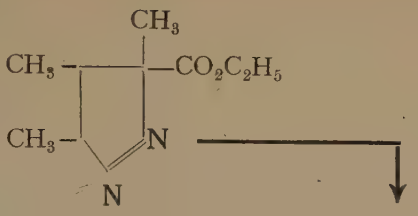

CH3
CH3—CH = C—CO2C2H5
+
CH2N2

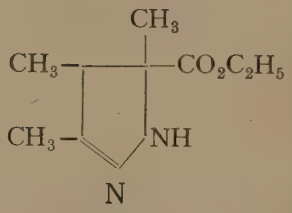

CH3
CH3—
CO2C2H5
N
N

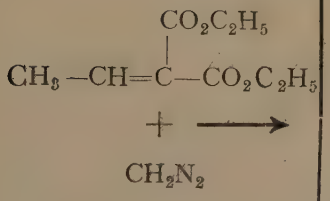

CH3
CH3—
CO2C2H5
NH
N

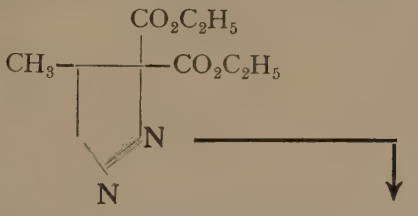
t^0	Sdp.(^{0})	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %
18,2	99—100 (11'')	1,063	1,4493	—0,58	—0,60	6—	—
18,2	100—102 (12'')	1,084	1,4617	—0,11	—0,12	9—	—
19,0	86—88 (2'')	1,017	1,4471	—0,14	—0,14	—1	—
20,1	106—108 (11'')	1,036	1,4615	+0,43	+0,44	$\frac{+0}{-}$	—2
18,1	110 (14'')	1,044	1,4520	—0,59	—0,59	—6	—
18,1	117—118 (16'')	1,059	1,4633	—0,06	—0,06	—6	—9

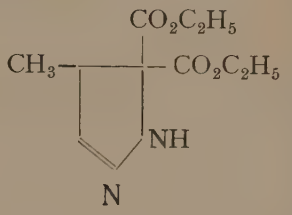

CH3
CH3—CH=C—CO2C2H5
+
CH3. CHN2

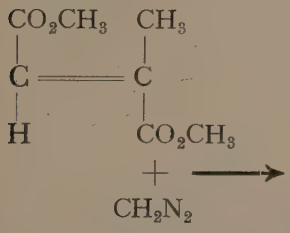

CH3
CH3
CO2C2H5
CH3
N
N

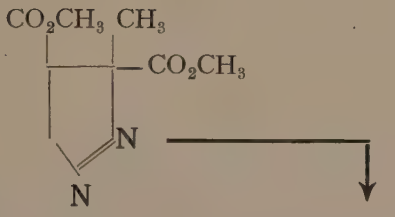

CH3
CH3
CO2C2H5
CH3
NH
N

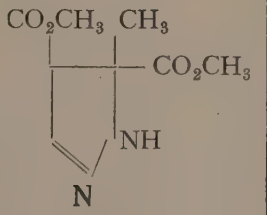

CO2C2H5
CH3—CH=C—CO2C2H5
+
CH2N2


CO2C2H5
CH3
CO2C2H5
N
N

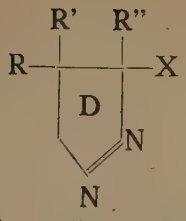

CO2C2H5
CH3
CO2C2H5
NH
N

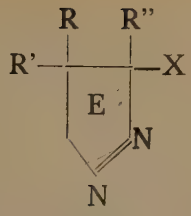

CO2CH3
CH3
C
C
H
CO2CH3
+
CH2N2


CO2CH3
CH3
CO2CH3
N
N


CO2CH3
CH3
CO2CH3
NH
N

t^0	Sdp.(^{0})	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %
20,4	88 (3'')	1,042	1,4533	—0,44	—0,45	— 5	—
21,3	88 (3'')	1,065	1,4696	+ 0,09	+ 0,08	— 6	—
19,2	—	1,077	1,4417	+ 0,07	+ 0,06	— 2	—
18,4	Fp. 36° 152 (12'')	1,129	1,4617	+ 0,10	+ 0,09	— 3	—
19,1	120—122 (2—2,5'')	1,205	1,4651	—0,34	—0,35	— 4	—
18,7	150 (12'')	1,225	1,4780	+ 0,09	+ 0,09	— 26	— 6

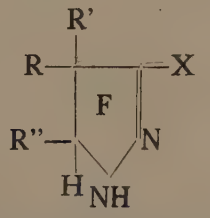


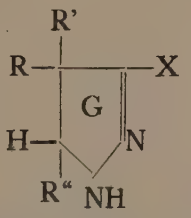


je nachdem die Anlagerung in cis- oder trans-Stellung stattfindet. Dabei kann R oder R' Wasserstoff sein, R'' muß aber stets von H verschieden sein. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, kann man erstens versuchen, ob die aus einem ungesättigten Ester entstehenden Anlagerungsprodukte einheitlicher Natur sind oder Gemische isomerer Verbindungen darstellen. In letzterem Falle ist ohne weiteres klar, daß die Anlagerung nach jeder der beiden Möglichkeiten erfolgt ist, im anderen ist Anlagerung in cis-Stellung wahrscheinlich, da dieser nicht mit einer Verschiebung von Radikalen verbundene Vorgang der einfachere und darum leichter glatt verlaufende ist.

Zu sichereren Ergebnissen wird man jedoch kommen, wenn man von den raumisomeren Formen des ursprünglichen Esters ausgeht und feststellt, ob aus beiden gleiche oder verschiedene Produkte bezw. Gemische entstehen. Wie weit man aus den Spaltprodukten eines Pyrazolincarbonsäureesters einen Rückschluß auf seine Konfiguration ziehen kann, wird später besprochen werden.

Verwickelter werden die Verhältnisse, wenn man an Stelle von Diazomethan irgend eine andere Diazoverbindung, etwa Diazoäthan oder Diazoessigester anwendet. Denn dann ist auch bei Δ^2-Pyrazolinen Stereoisomerie möglich, wie die Formeln F und G zeigen, und bei den entsprechenden Δ^1-Pyrazolinen mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen nimmt die Zahl der möglichen Isomeren in bekannter Weise zu.





Die experimentelle Untersuchung erstreckte sich auf aliphatische Mono- und Dicarbonsäureester. Bei letzteren wurden die sichersten Ergebnisse erzielt, darum sollen sie zuerst besprochen werden.

Die Produkte, die primär und sekundär bei der Kondensation von Citraconsäureester mit Diazomethan erhalten werden, sind bereits von v. Auwers und Cauer beschrieben worden. Ich stellte Parallelversuche mit dem Mesaconester an und fand, daß sowohl das ursprüngliche Δ^1-Pyrazolin wie auch sein Umlagerungsprodukt verschieden von den entsprechenden Citracon-Abkömmlingen sind. Die physikalischen Konstanten sprechen allerdings eher für das Gegenteil, denn die Unterschiede sind sowohl bei den beiden Δ^1-Pyrazolinen wie auch bei ihren Umlagerungsprodukten im allgemeinen so gering, daß Identität nicht ausgeschlossen erscheint. Immerhin sind die Abweichungen wenigstens bei den Siedepunkten so groß, daß man auf Verschiedenheit schliessen darf. Rechnet man nämlich die Siedepunkte auf gleichen Druck, etwa 12 mm, um, so kommt man zu den folgenden Zahlen:

Produkte aus Citraconsäureester:

Δ^1 - $Sdp._{12} = 148^0$.

Δ^2 - $Sdp._{12} = 158^0$.

Produkte aus Mesaconsäureester:

Δ^1 - $Sdp._{12} = 146^0$.

Δ^2 - $Sdp._{12} = 150^0$.

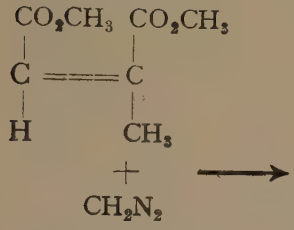
Diese durch rechnerische Annäherung gefundenen Werte zeigen bei den Δ^1-Pyrazolinen kaum eine, bei den Δ^2-Pyrazolinen jedoch eine merkliche Differenz.

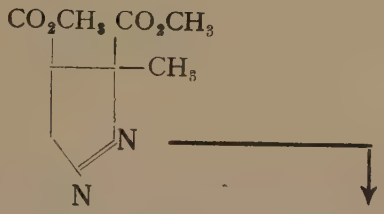
Zur besseren Uebersicht seien die physikalischen Konstanten der Δ^1-Pyrazoline aus Citraconsäureester und Mesaconsäureester einerseits und der betreffenden isomeren Δ^2-Produkte andererseits gegenüber gestellt. (Siehe Tabelle 10)

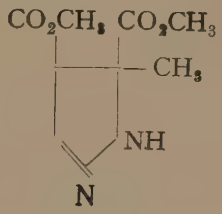
Mit vollkommener Sicherheit ergibt sich jedoch die Verschiedenheit der aus Citracon- und Mesaconsäureester erhaltenen Verbindungen aus dem Verlauf ihrer Spaltungen (siehe unten).

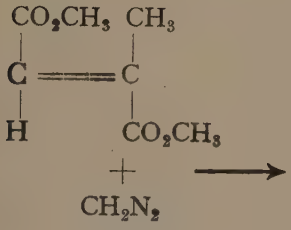
Die Frage der Einheitlichkeit der Δ^1- und Δ^2-Produkte kommt in diesem Fall nicht so deutlich zum Ausdruck, da beide Derivate Oele sind, jedoch sprechen die scharfen Siedepunkte dieser Körper mit großer Wahrscheinlichkeit dafür.

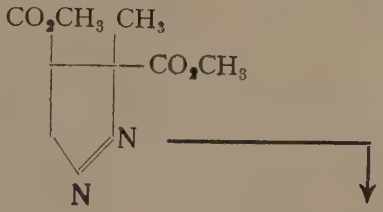
Die Versuche beweisen zunächst, daß die Anlagerungsprozesse einheitlich verlaufen, d. h. daß in beiden Fällen nur eine Art von Anlagerung stattgefunden hat. Weiter beweisen sie, daß diese eine Art beim Citracon- wie beim Mesaconester die gleiche ist, denn hätte die eine Substanz das Diazomethan in cis-Stellung angegliedert, die andere

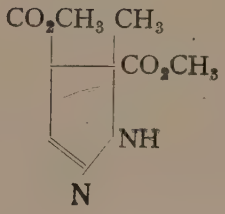

CO2CH3 CO2CH3
C
C
H
CH3
+
CH2N2


CO2CH3 CO2CH3
CH3
N
N


CO2CH3 CO2CH3
CH3
NH
N


CO2CH3 CH3
C
C
H
CO2CH3
+
CH2N2

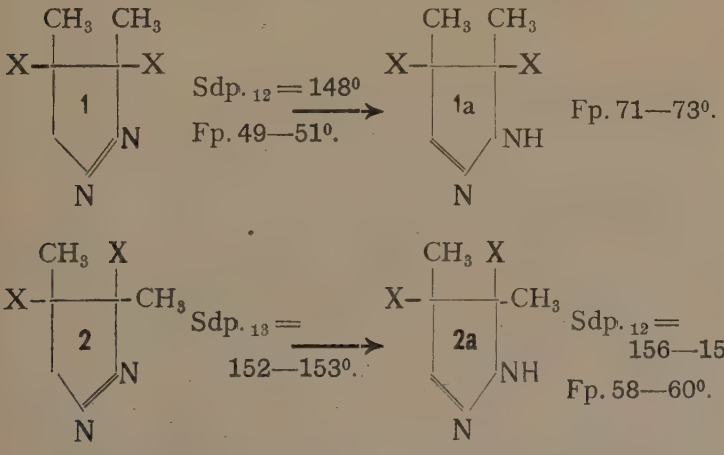

CO2CH3 CH3
CO2CH3
N
N


CO2CH3 CH3
CO2CH3
NH
N

°	Sdp. (°)	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %
7,6	148 (12'')	1,200	1,464	—0,32	—0,31	+1	—
0,0	172 (20'')	1,230	1,479	+0,05	+0,07	—2	—4
9,1	120—122 (2—2,5'')	1,205	1,4651	—0,34	—0,35	—4	—
8,7	150 (12'')	1,225	1,4780	+0,09	+0,09	—	—6

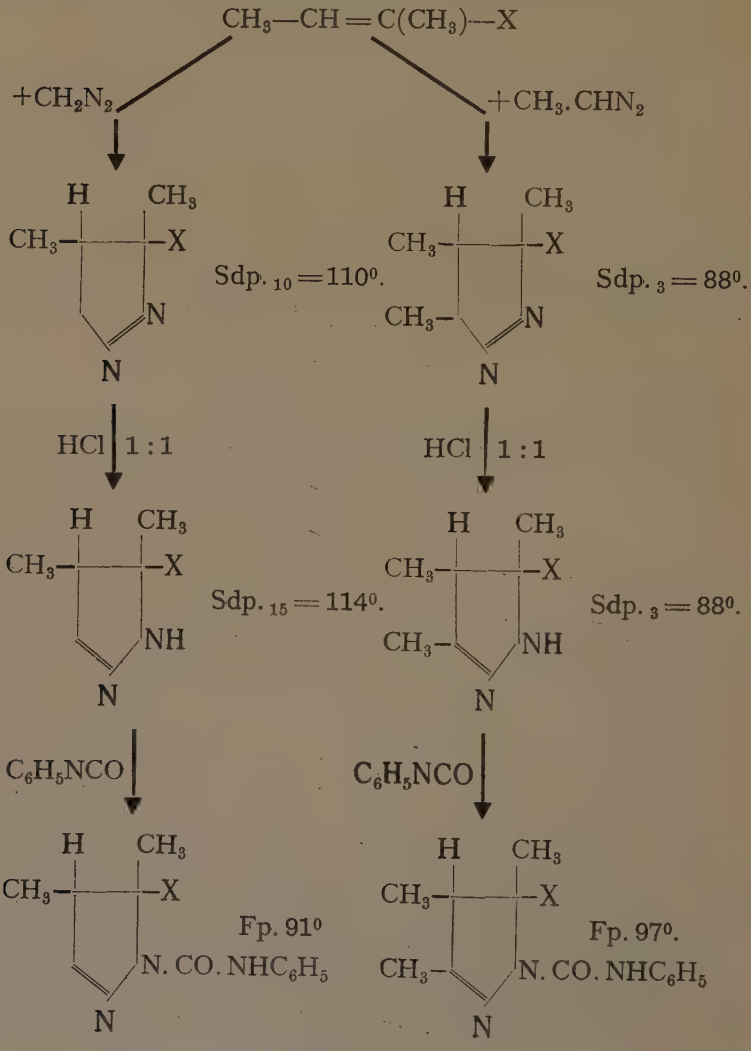
in trans, so hätten identische Additionsprodukte herauskommen müssen. Keine direkte Antwort geben die Versuche auf die Frage, ob diese eine Art eine cis- oder eine trans-Anlagerung ist. Indirekt sprechen sie jedoch für die Annahme einer cis-Verknüpfung, da diese, wie bereits bemerkt, keinen Platzwechsel von Substituenten erfordert. Bei einer Anlagerung in trans-Stellung würde man in dem Fall, wo die hierdurch entstehende Verbindung die räumlich weniger begünstigte Konfiguration darstellt, auch mehr oder weniger von dem begünstigteren Isomeren zu erwarten haben. Freilich muß bemerkt werden, daß sich kleine Mengen von Nebenprodukten dem Nachweis entzogen haben können.

In vollem Einklang mit diesen Ergebnissen stehen die Versuche, die mit den Estern der Dimethylfumar- und Dimethylmalein-säure ausgeführt wurden. Auch hier haben v. Auwers und Cauer vorgearbeitet, indem sie die Maleinverbindung mit Diazomethan kuppelten und das entstandene Δ^1-Pyrazolin umlagerten. Die entsprechenden Versuche mit dem Abkömmling der Fumarsäure verliefen ohne Schwierigkeiten und führten zu Verbindungen, die isomer mit denen der ersten Reihe sind.



Die Einheitlichkeit der Δ^1- und Δ^2-Produkte ist bei diesen Versuchen recht deutlich, im Falle von 1 und 1a sind beide Verbindungen feste Körper mit eindeutigen Schmelzpunkten, und im Fall 2 ist das Umlagerungsprodukt 2a eine gut kristallisierte Substanz. Auch konnte hierbei die konfigurative Verschiedenheit der jeweiligen Isomeren mit Sicherheit festgestellt werden. Ein Impfversuch mit dem Δ^1-Pyrazolin (1) vom Schmelzpunkt 49—51° und

dem öligen Primärprodukt (2) zeigte, daß dieselben nicht identisch sind, und der Mischschmelzpunkt der beiden umgelagerten Körper 1a und 2a ergab eine Depression, er lag bei 42°. Weniger genau sind die ungesättigten Monocarbonsäureester untersucht worden. Da die labilen Formen von Olefinsäuren meist schwer erhältlich und z. T. auch wenig beständig sind, habe ich von Parallelversuchen mit stereoisomeren Paaren abgesehen und mich darauf beschränkt, die Einwirkung von Diazomethan und Diazoäthan auf den Tiglinsäureester zu studieren.



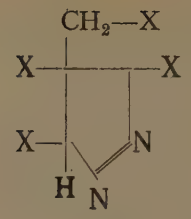
Die Einheitlichkeit der entstandenen Primär- und Sekundärprodukte ließ sich hier, da die Substanzen Oele sind, nicht näher feststellen, jedoch zeigen die beiden Harnstoffderivate der umgelagerten Pyrazoline einen scharfen Schmelzpunkt, was zur Annahme berechtigt, daß auch die Grundsubstanzen einheitlicher Natur sind. Bei der Darstellung der Harnstoffderivate wurde besondere Sorgfalt auf die Aufarbeitung der Mutterlaugen gelegt, denn falls Stereoisomere in den Oelen vorlagen, hätte sich dies ja auch in den Abkömmlingen ausdrücken müssen; es wurde jedoch in beiden Fällen immer nur ein Derivat gefunden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Darstellung der Harnstoffe unter sehr milden Bedingungen erfolgte und zwar durch einfaches Vermischen der Komponenten in molekularen Mengen. Diese Behandlung schließt also eine Umlagerung von Stereoisomeren, wenn solche vorgelegen hätten, aus.

Aus der Gesamtheit der mit den Δ^1-Pyrazolinen und ihren Umlagerungsprodukten angestellten Versuchen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Anlagerung der Diazoverbindungen an die Doppelbindung regelmäßig in cis-Stellung ohne Verschiebung von Substituenten stattfindet.

Die Frage, ob auch die gleichzeitig in 4- und 5-Stellung substituierten Pyrazoline nur in einer Form auftreten oder von diesen Verbindungen die raumisomeren Formen gebildet werden, bleibt vorläufig offen.

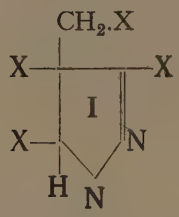
Die zweite Möglichkeit besteht nicht nur theoretisch, sondern es liegen auch in der Literatur Angaben dafür vor, daß sie in gewissen Fällen bereits beobachtet worden ist. Buchner[8]) fand nämlich, daß bei der Kondensation von Diazoessigester mit Aconitsäureester als Hauptprodukt ein Pyrazolincarbonsäureester vom Schmelzpunkt 104° entsteht, der sich mit Bromwasserstoff in einen isomeren Ester vom Schmelzpunkt 153° umlagern läßt. Buchner faßte diese beiden Substanzen als Raumisomere auf, und Darapsky[9]) trat später dieser Ansicht bei. In der Tat erscheint in diesem Fall, wenn man nicht dem ursprünglichen Δ^1-Pyrazolin eine ungewöhnliche Beständigkeit zuschreiben will, Strukturisomerie ausgeschlossen zu sein, denn eine Verschiebung der Doppelbindung in der Verbindung

[8]) B. 27, 868, 877 (1894).
[9]) B. 43, 1100 (1910); 45, 799 (1912).

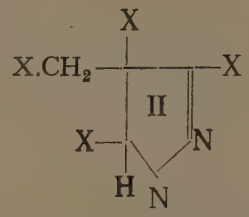


nach „rechts“ oder nach „links“ führt zu den gleichen Δ^2-Pyrazolinen.

Indessen lieferte die spektrochemische Untersuchung der Körper ein Ergebnis, das sich kaum mit der Annahme einer Raumisomerie im Sinne der Formeln



und



verträgt, wie die folgende Gegenüberstellung der Konstanten zeigt.

	t^0	Sdp. (°)	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Körper (104°)	19,5	—	1,129	1,6077	+ 0,87	+ 0,96	+ 65 %
Körper (153°)	18,7	—	1,103	1,6431	+ 1,17	+ 1,48	+ 123 %

Es wäre auffallend, wenn zwei so ähnlich gebaute Körper sich so stark in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden würden. Hierzu kommt noch, daß alle Versuche, N-Acyl- bezw. Methylderivate der beiden isomeren Ester darzustellen, negativ verliefen. Bei der Einwirkung von Chlorameisensäureester oder Jodmethyl auf das Pyrazolin vom Schmelzpunkt 104°, erfolgte lediglich Umlagerung zum isomeren Ester 153°.

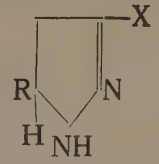
So bleiben vorläufig Struktur und Art der Isomerie der beiden Körper ungeklärt.

B. Der Abbau.

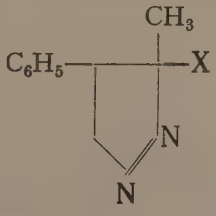
Nach den Untersuchungen über den Aufbau von Pyrazolincarbonsäureestern habe ich mich eingehend mit deren Spaltung beschäftigt. Hier waren in erster Linie zwei Fragen zu beantworten:

1. Was für eine Art von Spaltprodukten entsteht bei der Zersetzung solcher Ester?
2. Bleibt bei der Zersetzung die ursprüngliche räumliche Anordnung der Substanzen erhalten oder kommen Konfigurationswechsel vor?

Nach den Lehrbüchern[10]) könnte es scheinen, als sei die erste Frage schon beantwortet, denn man findet dort regelmäßig die Angabe, daß bei der thermischen Spaltung von Pyrazolincarbonestern Derivate des Cyclopropans entstehen. Diese Ansicht geht auf die Arbeiten von Buchner und v. Pechmann zurück, die für eine ganze Reihe von Fällen diesen Verlauf der Reaktion nachgewiesen haben. Indessen beobachtete schon Buchner, daß bei der Ueberhitzung von den Pyrazolincarbonestern aus Acrylester und Itaconester mit Diazoessigester, neben Cyclopropanderivaten auch Ester ungesättigter Säuren entstehen und zwar in recht beträchtlichen Mengen. Buchner hielt dies jedoch für eine Ausnahme und sprach die Vermutung aus, daß acyclische Spaltprodukte nur dann gebildet würden, wenn in 4-Stellung sich kein Substituent befindet, d. h. bei Pyrazolincarbonestern der allgemeinen Formel



wobei R = X sein kann. Aber schon v. Auwers und Cauer haben festgestellt, daß diese Ansicht nicht zutreffend sein kann, denn bei der Zersetzung des 4-Phenyl-5-methyl-Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäure-methylesters



[10]) Bernthsen, Karrer.

erhielten sie an Stelle des Methyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-methylesters α, β-Dimethylzimtsäure-methylester.

Ich habe daher an einer größeren Zahl verschiedenartiger Pyrazolincarbonester Versuche über den Verlauf der Zersetzung angestellt. Einzelheiten hierüber finden sich im experimentellen Teil, es seien hier nur die allgemeinen Erkennungsmerkmale der cyclischen und acyclischen Spaltprodukte angeführt.

Die erste und sichere Entscheidung, ob bei der Spaltung nur Cyclopropanderivate oder acyclische ungesättigte Ester vorlagen, lieferte die B a e y e r'sche Permanganatreaktion, die sich auch in Anwesenheit von Cyclopropanderivaten als spezifisch erweist. War die Zersetzung nur im Sinne der cyclischen Spaltung verlaufen, so wurde eine soda-alkalische Lösung des Reagenz nicht entfärbt, war dagegen azyclischer ungesättigter Ester entstanden oder lag ein Gemisch von beiden vor, so trat beim Versetzen dieser Substanzen mit Permanganatlösung sofort und in allen Fällen Entfärbung ein.

Bei einer zweiten Prüfung wurden die fraglichen Produkte in reinem trockenen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt. Trat bei dieser Operation Entfärbung ein, so waren dieselben Rückschlüsse wie bei der ersten Probe zu ziehen. War dagegen keine Addition erfolgt, so konnte bei dieser Reaktion nicht ohne weiteres auf Cyclopropanderivat erkannt werden, denn es ist ja bekannt, daß verschiedene Olefindicarbonsäuren oft nur sehr schwer oder überhaupt kein Brom aufnehmen, wie das Beispiel der Mesaconsäure u. a. lehrt. In allen Fällen aber, in denen Brom addiert wurde, konnte diese Probe sogar quantitativ ausgewertet werden. Man verfuhr dabei so, daß man eine Bromlösung von bekanntem Gehalt (1 ccm = 0,3 g Brom) zu einer gewogenen Menge Substanz aus einer geeichten Bürette zufließen ließ; das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß die Bromfarbe beständig blieb. Betrug der Verbrauch an Brom 100 %, so war nur ungesättigter Ester entstanden, betrug er weniger, so lag ein Gemisch von cyclischer und acyclischer Substanz vor und zwar im Verhältnis des gegebenen Bromverbrauchs. Eine Einschränkung erfahren diese Ermittlungen dann, wenn die acyclische Substanz zur Polymerisation neigt, wie im Falle des Vinylessigesters im experimentellen Teil näher dargelegt ist. Daß aber die Bromierung quantitativ verläuft auch bei gemischten Gruppen, beweisen die Versuche bei den Estern der Croton-, Dimethyl-, Trimethylacryl- und Tiglin-säure. Die Indentifizierung der Spaltprodukte wurde vorgenommen:

1. Durch die spektrochemische Untersuchung[11]).
2. Durch die Verseifungsprodukte.
3. Durch die Bromide, bei den ungesättigten Estern, wenn solche erhalten werden konnten.

Lagen bei der Zersetzung eines Pyrazolincarbonesters Gemische vor, und erwies sich der acyclische Anteil gegen Brom additionsfähig, so ging der Identifizierung eine Bromtitration voraus. Nach dieser unterschieden sich der bromierte acyclische Ester von dem cyclischen in den Siedepunkten so stark, daß eine Trennung durch Destillation im Vacuum keine Schwierigkeit mehr bot. Das Cyclopropanderivat konnte nunmehr sofort verseift werden, was in allen allen Fällen durch halbstündiges Kochen mit methylalkoholischer Lauge bei Wasserbadtemperatur erreicht wurde; die entstandenen Säuren wurden dann, wenn sie feste Körper darstellten, durch Mischschmelzpunkt identifiziert; lagen sie als Oele vor, so dienten die physikalischen Konstanten zur Erkennung.

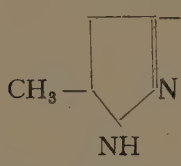
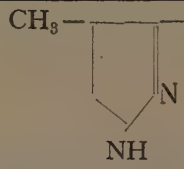
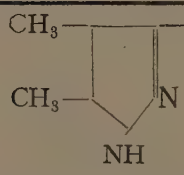
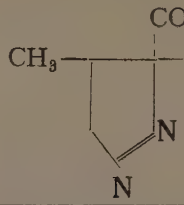
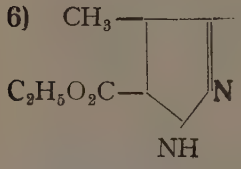
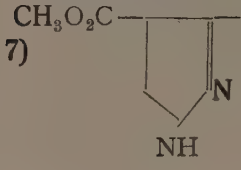
Die Dibromide der ungesättigten Ester wurden zuerst als solche durch Analyse und Siedepunkt oder auch durch spektrochemische Daten gekennzeichnet. Außerdem wurde aus dem Dibromid der ursprüngliche Ester in der, im experimentellen Teil genau mitgeteilten Weise, durch 15 %ige acetonische Natriumjodidlösung regeneriert. Schließlich wurden die Ester verseift und die Säuren durch Schmelzpunkt sichergestellt. Waren die Säuren Flüssigkeiten, so wurden sie durch ihre Siedepunkte und physikalischen Konstanten charakterisiert.

In den Fällen, bei denen die Bromierung des Estergemisches versagte, verseifte man sofort und trennte das Säuregemisch durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser. Waren acyclische Säuren zugegen, die mit Wasserdampf flüchtig sind, so wurde das Säuregemisch zuerst entsprechend behandelt. Es war oft schwer, Anteile der ungesättigten Säure durch Kristallisation von der cyclischen zu trennen, man verfuhr dann so, daß man die ungesättigten Reste durch Behandeln mit Permanganat zerstörte, um ein reines Cyclopropanderivat zu bekommen. Wenn bei den cyclischen Säuren cis- und trans-Isomere nebeneinander entstanden waren, führte außer der fraktionierten Kristallisation auch oft eine Digestion mit Acetylchlorid zur Trennung, indem die cis-Modifikation unter Anhydridbildung hierbei in Lösung ging.

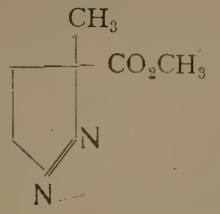
---

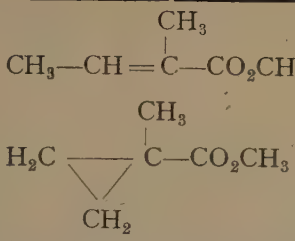
[11]) Tabelle II.

Die wesentlichen Ergebnisse der Spaltungsversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

1)		$CH_2=CH-CH_2-CO_2CH_3$ 100 Proc.
2)		$CH_3-CH=CH-CH_2-CO_2CH_3$ 93 Proc.
3)		$(CH_3)_2C=CH-CO_2CH_3$ 100 Proc.
4)		$CH_3-CH=C(CH_3)-CH_2-CO_2CH_3$ 100 Proc.
5)		$(CH_3)_2C=C(CO_2C_2H_5)_2$ 100 Proc.
6)		$C_2H_5O_2C-CH_2-C(CH_3)=CH-CO_2C_2H_5$ und $CH_3-CH-CH(CO_2C_2H_5)-CH(CO_2C_2H_5)_2$
7)		$CH_3C(CO_2CH_3)=C(CO_2CH_3)H$ 63 % und $HC(CO_2CH_3)-CH(CO_2CH_3)-CH_2$ 37 %.

8)

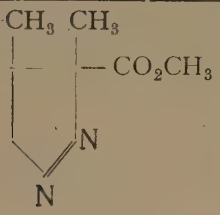


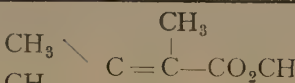


63 %

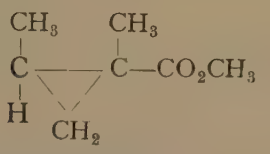
37 %.

9)



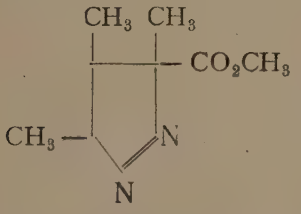


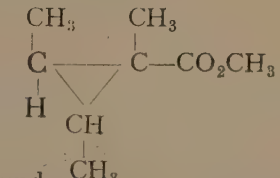
77,5 %



22,5 %.

10)



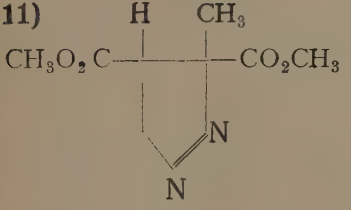


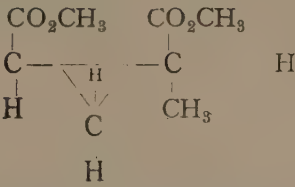
86 %.

und 14 %.

$CH_3.CH_2.C(CH_3):C(CH_3).CO_2CH_3$

11)

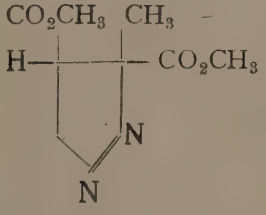


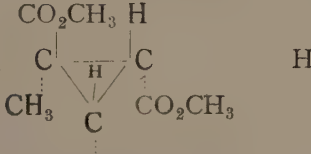


Hauptprodukt

in geringen Mengen.

12)

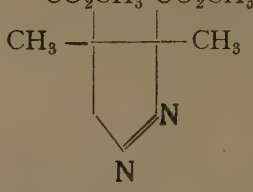
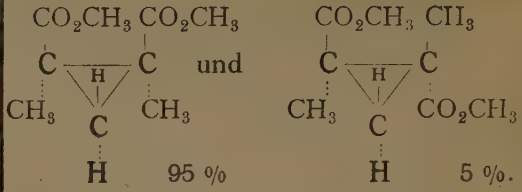
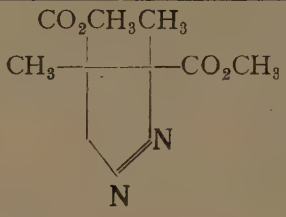
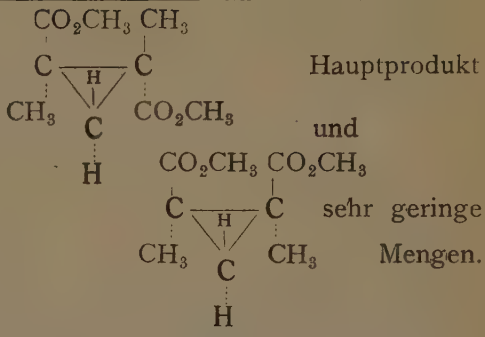
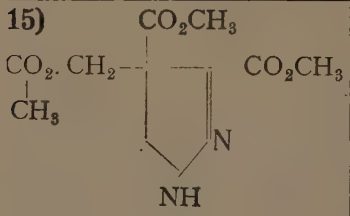
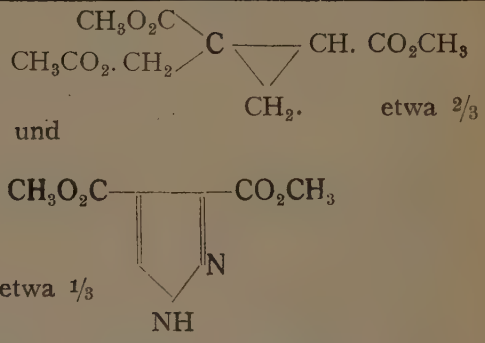




Hauptprodukt

und

in geringen Mengen.

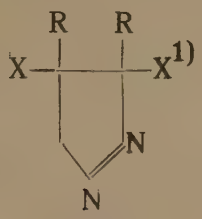
13)		 95 % 5 %.
14)		 Hauptprodukt und sehr geringe Mengen.
15)		 etwa 2/3 und etwa 1/3

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, entstehen bei den ersten fünf Pyrazolincarbonestern nur Ester ungesättigter aliphatischer Säuren und keine Cyclopropanderivate. Bei den Verbindungen 6—10 ist zweifacher Reaktionsverlauf zu verzeichnen unter langsamem Rückgang des acyclischen Anteils. Bei 11 und 12 sind nur noch geringe Mengen ungesättigter Ester im Reaktionsgemisch vorhanden, und bei den Körpern 13—15 endlich ist die Zersetzung einseitig verlaufen unter Bildung von Cyclopropanderivaten.

Man sieht mithin, daß es ganz von der Natur des Ausgangsmaterials abhängt, ob ein Olefincarbonester oder

ein Cyclopropanderivat entsteht. In diesem Sinne ist die Angabe der Lehrbücher zu berichtigen.

Natürlich erhebt sich jetzt die Frage, von welchen Faktoren es abhängt, ob die Reaktion diesen oder jenen Verlauf nimmt. Die Buchner'sche Auffassung hierüber ist, wie schon gesagt wurde, irrig und die Ergebnisse von 3—12 bekräftigen diese Behauptung. Eine direkte Antwort auf die Frage, wann cyclische oder acyclische Spaltprodukte entstehen, geben die Untersuchungen nicht; es kann nur gesagt werden, daß Pyrazolincarbonester von der allgemeinen Formel



bei der thermischen Zersetzung nur ein Produkt liefern und zwar Cyclopropanderivat.

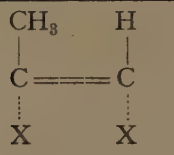
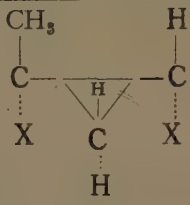
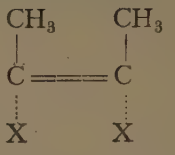
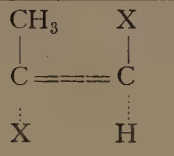
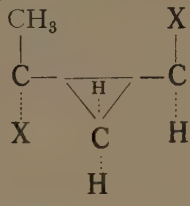
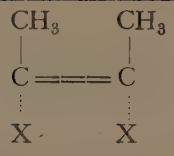
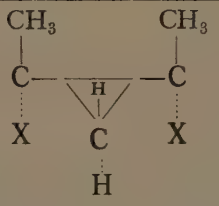
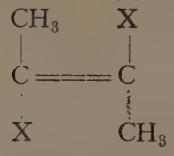
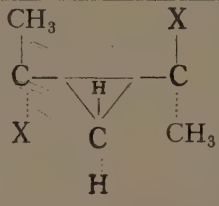
Wie oben dargelegt, geht aus den Versuchen über die Art der Anlagerung der Diazoverbindungen hervor, daß es sich hierbei um eine cis-Verknüpfung handelt, d. h. die Reaktion vollzieht sich ohne Konfigurationswechsel.

Es gilt nun zu prüfen, ob die räumliche Anordnung auch nach der Abspaltung des Stickstoffs die gleiche ist, oder eine Umlagerung im Sinne der cis-trans-Isomerie erfolgt. Eine Entscheidung in dieser Frage können natürlich nur solche Fälle bringen, in denen die Konfiguration des Ausgangsmaterials von vornherein festliegt. Ich habe daher diese Verhältnisse an den Pyrazolindicarbonestern untersucht, denen die isomeren Ester der Citracon- und Mesaconsäure einerseits und der Dimethylmalein- und Dimethylfumarsäure andererseits zu Grunde liegen. Daß die paarweise isomeren Pyrazolinester verschiedene Konstitution besitzen ist schon gesagt worden, damit war auch die gleiche Eigenschaft von den Spaltprodukten zu erwarten.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Zusammenstellung schematisiert, der Einfachheit halber sind die Zwischenprodukte fortgelassen worden.

---

[1]) Hierbei ist es gleichgültig, in welcher Stellung sich R und X zueinander befinden.

Ausgangskörper.	cyclisches Zersetzungsprodukt.	acyclisches Zersetzungsprod.
		
		
		
		

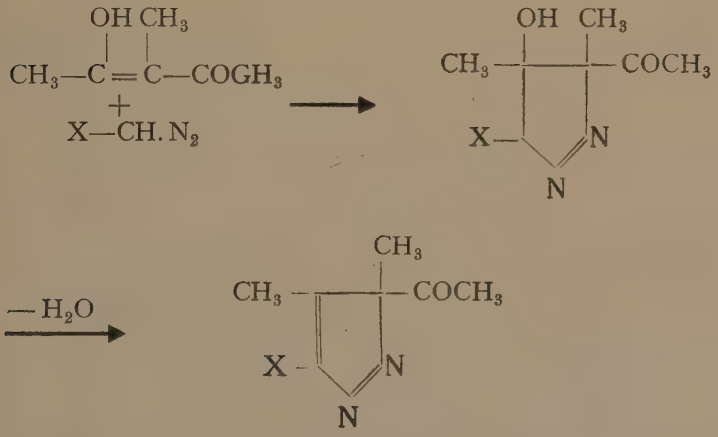
Man erkennt aus der Tabelle, daß die Spaltprodukte jeweils konfigurativ im Einklang mit den Muttersubstanzen stehen. Wie beim Aufbau bleibt auch beim Abbau der Pyrazolincarbonester die räumliche Anordnung der Molekülbestandteile im wesentlichen gewahrt.

Allerdings sei darauf hingewiesen, daß aus dem Maleinderivat auch Spuren vom trans-Produkt entstanden und umgekehrt aus dem Fumarabkömmling geringe Mengen der isomeren cis-Substanz. Eine vollkommene Stabilität des molekularen Gefüges besteht somit nicht, doch könnte man sich eher wundern, daß bei einer so gewaltsamen Reaktion wie sie die thermische Zersetzung der Pyrazolincarbonsäureester darstellt, die Mengen der Nebenprodukte nicht

größer werden. In nachstehender Tabelle (II) ist das spektrochemische Beobachtungsmaterial der Spaltprodukte zusammengestellt.

Zum Schluß seien noch kurz einige Versuchsreihen erwähnt, die keine positiven Ergebnisse gebracht haben.

Klages[13]) hat gefunden, daß der Diazoessigester befähigt ist, mit Acetylaceton unter Bildung von 4-Methyl-3-aceto-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester zu reagieren. Dabei nimmt Klages als Primärprodukt ein Oxypyrazolin an, das unter diesen Bedingungen nicht existenzfähig ist und durch Wasserabspaltung in das Pyrazolderivat übergeht. Ich übertrug nun diese Reaktion auf das Methyl-acetyl-aceton in der Hoffnung, auf diesem Wege zu einem Pyrazolcarbonester zu gelangen, der eine Azogruppe enthält.



Obwohl der Versuch unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurde, führte er nicht zu dem gewünschten Körper. Auch Versuche, Acetylaceton oder β-Aethoxy-acetessigester sowie ββ-Dimethylacryl- und α-Chlorcrotonester mit Diazomethan zu vereinigen, blieben erfolglos[14]). Es ist bemerkenswert, daß bei den drei letztgenannten Estern, die in β-Stellung Substituenten tragen, eine Anlagerung von Diazomethan nicht stattfindet, während α-Chlorcrotonsäureester ohne Schwierigkeit reagiert.

---

[13]) J. pr. Ch. [2] 65, 389 (1902).

[14]) Näheres siehe im experimentellen Teil.

Substanz	Optische Formel	Mol. Gew.	t^0	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t	B
$CH_2{=}CH{-}CH_2.\ CO_2CH_3$	$C_5H_8O{<}O''$	100,06	18,8	0,9630	0,962	1,41892	1,42179	1,42879	1,43468	26
$CH_2(Br){-}CH(Br){-}CH_2{-}CO_2CH_3$	$C_5H_8O{<}O''Br_2$	259,90	22,7	1,7818	1,784	1,49986	1,50336	1,51174	—	42
$CH_3{-}CH(Br){-}CH(Br){-}CO_2CH_3$	$C_5H_8O{<}O''Br_2$	259,90	21,8	1,7982	1,801	1,50163	1,50494	1,51351	—	42
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO_2CH_3$	$C_6H_{10}O''O{<}$	114,08	19,2	0,9405	0,940	1,42418	1,42711	1,43413	—	30
„	„	„	24,7	0,9367	0,941	1,42166	1,42449	1,43158	1,44099	30
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH$	$C_5H_8O{<}O'$	100,06	27,2	1,0024	1,000	1,43578	1,43936	1,44627	1,45267	26
$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CO_2CH_3$	$C_7H_{12}O{<}O''$	128,10	17,0	0,9377	0,935	1,43365	1,43685	1,44378	1,44989	35
$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}COOH$	$C_6H_{10}O{<}O'$	114,08	17,6	0,9901	0,988	1,44827	1,45151	1,45932	1,46591	30
$CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}COCl$	$C_5H_9O''Cl^{Ac}$	132,53	19,3	1,0354	—	1,45818	1,46170	1,47034	1,47780	34
$(CH_3)_2C{=}CHC{-}O_2CH_3$	$C_6H_{10}O{<}O''$	114,08	20,3	0,9373	0,937	1,43195	1,43535	1,44339	1,45041	30
$C_2H_5.O_2C.CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CO_2C_2H_5$	$C_{10}H_{16}O_2{<}O_2''$	200,13	17,8	1,0470	1,045	1,44536	1,44801	1,45474	1,4608	50
$CH_3{-}C(CO_2CH_3)$ $CH_3{-}C$ $C{-}CH_3$	$C_8H_{14}O{<}O'$	142,11	22,1	0,9318	0,934	1,42984	1,43253	1,43802	—	38
$CH_3{-}C(COOH)$ $CH_3{-}C$ $C{-}CH_3$	$C_7H_{12}O'O''$	128,10	18,8	0,9690	0,968	1,43851	1,44218	1,44806	—	33
$H{-}C(CO_2CH_3)$ H_2C $CH_3O_2C{-}C{-}CH_3$	$C_8H_{12}O_2{<}O_2''$	172,10	20,1	1,1089	1,1093	1,44476	1,44761	1,45395	1,45960	40
$H{-}C(CO_2CH_3)$ H_2C $CH_3{-}C{-}CO_2CH_3$	$C_8H_{12}O_2{<}O_2''$	172,10	18,2	1,1093	1,107	1,44576	1,44831	1,45494	—	40
		„	18,3	1,1075	1,106	1,44475	1,44751	1,45365	—	40
$CH_3O_2C{-}C{-}CH_2{-}CO_2CH_3$ H_2C $H{-}C{-}CH_3$	$C_{10}H_{14}O_2{<}O_2''$	230,11	19,4	1,1915	—	1,45359	1,45641	1,46300	—	50
$CH_3O_2C{-}C{-}CH_3$ H_2C $CH_3{-}C{-}CO_2CH_3$	$C_9H_{14}O_2{<}O_2''$	186,11	18,0	1,0860	1,084	1,44495	1,44749	1,45374	1,45899	44
$CH_3{-}C(CO_2CH_3)$ H_2C $CH_3{-}C{-}CO_2CH_3$	$C_9H_{14}O_2{<}O_2''$	186,11	17,8	1,0892	1,081	1,44747	1,45001	1,45644	1,46177	44

M_α	M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %
Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Cef.								
26,24	26,48	26,39	0,51	0,54	0,81	0,86	−0,08	−0,09	+0,03	+0,05	−0,08	−0,09	+ 6	+ 6
42,89	42,23	43,15	0,78	0,86	1,25	—	+0,89	+0,92	+0,08	—	+0,34	+0 35	+10	—
42,63	42,23	42,87	0,78	0,85	1,25	—	+0,63	+0,64	+0,07	—	+0,24	+0,25	+ 9	—
30,96	31,09	31,15	0,58	0,64	0,93	—	+0,04	+0,06	+0,06	—	+0,04	+0,05	+10	—
30,93	31,09	31,11	0,58	0,63	0,93	1,23	+0,01	+0,02	+0,05	+0,30	+0,01	+0,02	+ 9	+32
20,09	26,36	26,27	0,51	0,54	0,81	0,87	−0,11	−0,09	+0,03	+0,06	−0,23	−0,21	+ 6	+ 6
35,55	35,71	35,78	0,66	0,72	1,04	1,16	+0,04	+0,07	+0,06	+0,12	+0,03	+0,05	+ 9	+12
30,86	30,98	31,05	0,58	0,66	0 92	1,05	+0,06	+ 0 07	+0,08	+0,13	+0,05	+0,06	+14	+14
34,94	34,69	35,17	0,68	0,80	1,08	1,28	+0,45	+0,48	+0,12	+0,20	+0,54	+0,36	+18	+19
31,57	31,09	31,78	0,58	0,72	0,93	1,16	+0,65	+0,69	+0,14	+0,23	+0,57	+0,60	+24	+26
50,91	51,22	51,17	0,39	0,93	1,42	1 49	−0,04	−0,05	+0,04	+0,07	−0,07	−0,02	+ 4	+ 5
39,38	38,60	39,60	0,59	0,66	0,95	—	+0,95	+1,00	+0,07	—	+0,67	+0,71	+12	—
34,74	33,86	34,99	0,51	0,65	0,84	—	+1,03	+1,13	+0,14	—	+0,80	+0,88	+27	—
41,29	40,25	41,52	0,61	0,73	0,99	1,19	+1,22	+1,27	+0,12	+0,20	+0,68	+0,70	+20	+20
41,35	40,25	41,56	0,61	0,74	0,99	—	+1,28	+1,31	+0,13	—	+0,74	+0,76	+23	—
41,34	40,25	41,56	0,61	0,71	0,99	—	+1,27	+1,31	+0,10	—	+0,74	+0,76	+16	—
52,26	51,14	52,54	0,78	0,93	1,26	—	+1,35	+1,40	+0,15	—	+0,59	+0,61	+19	—
45,61	44,87	45,83	0,68	0,78	1,11	1,24	+0,94	+0,96	+0,10	+0,13	+0,51	+0,52	+15	+12
45,70	44,87	45,92	0,68	0,79	1,11	1,25	+1,03	+1,05	+0,11	+0,14	+0,55	+0,56	+16	+13

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der verschiedenen Pyrazolin-carbonsäureester ließ man die mit 10—20 ccm absolutem Aether verdünnten ungesättigten Ester zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Diazo-methan bezw. -äthan in berechneten Mengen zufliessen. In einigen Fällen, besonders bei der Kondensation von α-Chlorcrotonsäureester mit Diazomethan, zeigte es sich als zweckmäßig, den ungesättigten Ester in nicht besonders getrocknetem Aether zu lösen, da die Kondensationen durch Spuren von Wasser meist beschleunigt werden, oder, wie im angeführten Falle, überhaupt erst eintreten. Das Gemisch blieb darauf im Eisschrank stehen, bis es sich vollkommen entfärbt hatte oder die Farbe nicht weiter verblaßte. Den Aether destillierte man, wenn ein Δ^1-Pyrazolin entstanden war, zur Hauptmenge bei 50° Badtemperatur über und saugte dann die letzten Anteile im Vacuum ab. Soweit die Reaktionsprodukte Oele darstellten, reinigte man sie durch Destillation unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom. Handelte es sich um Kondensationen mit Diazoessigester, so wurden die Komponenten im Verhältnis ihrer Molekulargewichte bei Wasserbadtemperatur digeriert; wenn nötig, erhöhte man die Temperatur soweit, als noch keine bemerkenswerte Stickstoffentwicklung eintrat. Zur Reinigung destillierte man gleichfalls unter vermindertem Druck, nachdem man vorher den überschüssigen oder nicht in Reaktion getretenen Diazoessigester mit verdünnter Schwefelsäure zerstört hatte.

Die Zersetzung der Pyrazolin-carbonsäureester führte man in der für Vacuumdestillationen üblichen Apparatur aus. Das Ansatzrohr des Destillierkolbens wurde während der Operation gekühlt; zur Feststellung der Zersetzungstemperatur tauchte ein Thermometer direkt in die Substanz ein. Die Zersetzung leitete man ein durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme; wenn die Temperatur der Stickstoffabspaltung erreicht war, vollzog sich der Zerfall unter Wärmeentwicklung selbsttätig. Zur vollkommenen Zersetzung wurde noch eine halbe Stunde erhitzt, bis das Produkt ruhig unter Rückfluß siedete; dann rektifizierte man je nachdem unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck.

Zur Trennung der meist nebeneinander entstandenen cyclischen und acyclischen Ester bromierte man das Gemisch, indem man die Substanz in reinstem, trockenem Schwefelkohlenstoff löste und mit einer Lösung von Brom[15]) titrierte. Diese Trennung konnte allerdings nur dann durchgeführt werden, wenn der ungesättigte Ester Brom addierte. In entgegengesetzten Fällen wurden nach der Verseifung des Estergemisches die Säuren durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

Acrylsäure-methylester und Diazomethan.
Zersetzung des Pyrazolin-3-carbonsäure-methylesters.

Zur Darstellung des Acrylsäuremethylesters erhitzte man im Oelbad 10 g β-Chlorpropionsäure-methylester mit 14 g Diäthylanilin. Bei einer Badtemperatur von 170—190° destillierte der Ester in dem Maße, wie er entstand, ab und man erhielt 5,5 g Ester vom Siedepunkt 80°.

11 g Acrylsäuremethylester wurden mit 5,3 g Diazomethan nach der Vorschrift von v. Auwers und Cauer[16]) kondensiert. Man erhielt 11 g Pyrazolin-3-carbonsäuremethylester vom Siedepunkt 140°/17 mm.

Zur Zersetzung wurden 10 g Pyrazolin in der üblichen Weise erhitzt. Die Stickstoffabspaltung fand bei 150° statt. Nach beendeter Reaktion erhielt man 6,3 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei 112° siedete. Die Substanz erwies sich als stark ungesättigt. Brom wurde addiert und Permanganatlösung entfärbt.

Nach Analogieen waren als Zersetzungsprodukte zu erwarten Crotonsäuremethylester und Trimethylen-2-carbonsäure-methylester. Zur Ermittlung der prozentischen Zusammensetzung der cyclischen und acyclischen Anteile des Produktes titrierte man mit Bromlösung. Dabei wurden, wenn man in Gegenwart von Sonnenlicht die Addition vornahm, fast 100 % Brom in wenigen Minuten aufgenommen. Bei einer zweiten Titration, die im Dunkeln ausgeführt wurde, ging die Bromaufnahme bedeutend langsamer; es wurden innerhalb einer Stunde nur 85 % Brom verbraucht. Der Rest von 15 % konnte demnach Trimethylenderivat sein. Gegen diese Annahme spricht jedoch die spektrochemische Untersuchung; die gefundenen Konstanten

---

[15]) 3 g Brom (1 ccm) wurden in 9 ccm reinstem, trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst.

[16]) A. 470, 298 (1929).

machen ein zu 100 % ungesättigtes Produkt wahrscheinlich und stimmen einwandfrei für Vinylessigsäure-methylester. Daß bei der langsamen Titration im Dunkeln statt 100 % nur 85 % Brom aufgenommen wurden, kann wohl durch Polymerisation des Vinylessigsäuremethylesters während der Titration Erklärung finden.

Bromtitrationen.

I. 1,0 g Vinylessigsäure-methylester verbrauchten, vor direktem Sonnenlicht geschützt, 4,5 ccm einer 10%igen Bromlösung; das entspricht 85 % der Theorie.

II. 1,0 g Crotonsäuremethylester, zum Vergleich unter den obigen Bedingungen bromiert, nehmen 100 % Brom auf, mit dem Unterschied, daß die Addition gut die doppelte Zeit in Anspruch nahm.

III. 0.45 g Vinylessigsäure-methylester verbrauchten bei direktem Sonnenlicht innerhalb 10 Minuten 2,3 ccm Bromlösung; das sind fast 100 %.

$C_5H_8O_2$. Ber: Br = 0,72 g; Gef: Br = 0,69 g.

Nach der Bromierung wurde das Lösungsmittel im Vacuum abgesaugt und der Rückstand, der das Dibromid des Vinylessigsäure-methylesters darstellt, destilliert. Farbloses Oel, das bei 95°/13 mm Druck siedet. Ausbeute = 1,4 g.

0,1464 g Sbst. — 0,2082 g AgBr.

$C_5H_8O_2Br_2$. Ber: Br = 61,5 %; Gef: Br = 60,5 %.

Die Differenz von 1 % rührt vermutlich von Verunreinigungen her.

Das zum Vergleich dargestellte Dibromid des Crotonsäuremethylesters hatte bei einer Badtemperatur von 120° einen Siedepunkt von 95° unter 13 mm Druck. Obwohl die Siedepunkte der beiden Dibromide gleich waren, bewiesen die optischen Konstanten (Tabelle II) die Verschiedenheit der beiden Substanzen.

Zur Verhinderung einer Umlagerung zur Crotonsäure nahm man die Verseifung des Vinylessigsäure-methylesters mit konzentriertem alkoholischem Kali in der Kälte vor. Nach 12 Stunden saugte man den Methylalkohol ab, machte mineralsauer und extrahierte das Salzgemisch mit Aether. Es hinterblieb nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers ein farbloses Oel, das bei 81° unter 14 mm Druck überging. In der Literatur wird der Siedepunkt der Vinylessigsäure unter gleichem Druck niedriger angegeben,

nämlich zu 71°[17]) oder 70—72°[18]), jedoch erwiesen die normalen spektrochemischen Konstanten, daß wirklich eine konjugationsfreie Verbindung vorlag. Den Siedepunkt der Crotonsäure fand ich unter 13 mm Druck bei 81°.

Zur Bromierung der Vinylessigsäure löste man 0,525 g Säure in reinem, trockenem Schwefelkohlenstoff und versetzte mit 0,976 g Brom (= 3,3 ccm der üblichen Bromlösung). Nach dem Absaugen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelb gefärbtes Oel, aus dem sich nach mehreren Wochen einige Kristalle ausschieden, die aber nicht die gewünschte β, γ-Dibrombuttersäure darstellten, sondern als Dibromcrotonsäure erkannt wurden.

Acrylsäure-methylester und Diazoäthan.

Zersetzung des 5-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylesters.

Das Pyrazolin wurde in guter Ausbeute nach der Vorschrift von v. Auwers und Cauer[19]) aus Acrylsäuremethylester und Diazoäthan erhalten.

9,8 g reines Pyrazolin wurden in der üblichen Weise im Destillierkolben zersetzt. Als man die Substanz auf 150° erhitzte, begann die Stickstoffabspaltung; die Temperatur stieg dann unter Selbsterwärmung auf 170°. Nach der vollkommenen Zersetzung destillierte man über und erhielt eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Die Ausbeute betrug 5 g vom Siedepunkt 132 — 134°. Wie die spektrochemische Untersuchung (Tabelle II) zeigt, ist die Substanz der βγ-Pentensäure-methylester, CH_3-CH = CH-CH_2-CO_2CH_3.

Eine Bromtitration ergab 93 % ungesättigte Substanz.

0,9 g Substanz verbrauchten 3,9 ccm Bromlösung in Gegenwart von Sonnenlicht. Nach der Bromierung wurde das Lösungsmittel abgesaugt und im Vacuum destilliert. Das Dibromid des Pentencarbonsäure-methylesters siedet bei 104—106° unter 13 mm Druck.

0,1424 g Sbst. — 0,1900 g AgBr.

$C_6H_{10}O_2Br_2$ Ber: Br = 58,3 %; Gef: Br = 56,8 %.

Die Verseifung des βγPentensäure-methylesters wurde mit methylalkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur

---

[17]) Fichter und Sonneborn, B. 35, 939 (1902).
[18]) Autenrieth, B. 38, 2547 (1905).
[19]) A. 470, 298 (1929).

vorgenommen. Nach dem Eindampfen säuerte man mit Salzsäure 1 : 1 an, und extrahierte mit Aether, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel. Es hinterblieb ein farbloses Oel, das bei 195° überdestillierte. Der Siedepunkt entspricht der Angabe von Fittig u. Fränkel[20]), die ihn bei 193—194° fanden. Außerdem zeigte die spektrochemische Untersuchung, daß die Substanz die βγ-Pentensäure ist.

Zur Bromierung wurden 0,4 g der Säure in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der berechneten Menge Bromlösung (2,1 ccm = 0,64 g Brom) versetzt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Crotonsäure-methylester und Diazomethan.

Zersetzung des 4-Methyl-prazolin-3carbonsäure-methylesters.

Der Ester wurde nach der Vorschrift von v. Auwers und Cauer[21]) in guter Ausbeute erhalten.

Zur Zersetzung des Körpers erhitzte man im Destillierkolben unter gewöhnlichem Druck; die Stickstoffabspaltung fing bei 140° an und wurde bei 170° sehr heftig. Nach beendeter Reaktion ließ man das Zersetzungsprodukt noch eine halbe Stunde unter Rückfluß sieden und destillierte dann über. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen.

Die Hauptfraktion siedete bei 132—134° und stellte eine wasserhelle Flüssigkeit von stark ungesättigtem Charakter dar; Brom wurde addiert und alkalische Permanganatlösung stark entfärbt. Eine Bromtitration ergab rund 100 % ungesättigte Substanz.

Die Verseifung von 1 g Zersetzungsprodukt mit alkoholischer Lauge ergab nach der Aufarbeitung eine feste Säure. Aus Wasser erhielt man farblose Nadeln, die bei 69—70° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt zeigte, daß die Substanz β β-Dimethyl-acrylsäure war.

Zur Bromierung des Methylesters löste man ihn in trokkenem Schwefelkohlenstoff und versetzte mit der berechneten Menge Brom. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels ging das Dibromid des β β-Dimethyl-acrylsäuremethylester bei 90—94° unter 13 mm Druck als farbloses Oel über.

---

[20]) A. 255, 28 (1889).

[21]) A. 470, 300 (1929).

0,2714 g Sbst. — 0,3716 g AgBr.
Ber: Br = 58,4 %; Gef: Br = 58,3 %.

Fraktion II, ein zähflüssiges, gelbliches Oel, siedete bei etwa 200° und erstarrte alsbald in der Vorlage; durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Aethylalkohol erhielt man ein kristallines Pulver vom Schmelzpunkt 169—171°. Da eine Stickstoffprobe positiv war, lag die Vermutung nahe, daß durch Oxydation bei der Zersetzung das zugehörige Pyrazol entstanden war. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat ergab keine Depression, somit war die Substanz als 4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester identifiziert.

Derivate des 4-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylesters.

Zur Darstellung des N-Acetylderivates erwärmte man 2 g des Pyrazolins mäßig auf dem Wasserbad mit Acetylchlorid, bis die Salzsäureentwicklung beendet war und destillierte den Ueberschuß des Säurechlorids ab. Im Vacuum ging das Reaktionsprodukt bei 140—142° unter 10 mm Druck als farbloses dickes Oel über und erstarrte in der Vorlage. Aus Benzin (70—80°) erhielt man feine Nadeln vom Schmelzpunkt 60—61°. Die Ausbeute betrug 1,9 g. Unter gewöhnlichem Druck ging das Acetylderivat bei 208—210° unzersetzt über.

0,1186 g Sbst. — 15,7 ccm N (13°, 749 mm).
$C_8H_{12}O_3N_2$. Ber: N = 15,2 %; Gef: N = 15,3 %.

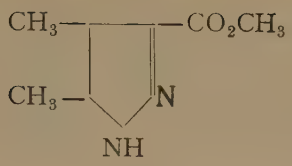
Das N-Methylderivat wurde erhalten, allerdings in schlechter Ausbeute, indem man 1 Mol Pyrazolin, 1 Mol Jodmethyl und 1 Mol Kaliumcarbonat mit Aceton zwei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß kochte. Nach dem Filtrieren und Absaugen des Lösungsmittels fraktionierte man im Hochvacuum und erhielt ein gelbliches Oel, das bei 120—126° unter 1 mm Druck überging.

0,1850 g Sbst. — 29,0 ccm N (13°, 746 mm).
$C_7H_{12}O_2N_2$. Ber: N = 17,9 %; Gef: N = 18,1 %.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck trat vollständige Zersetzung ein.

Crotonsäure-methylester mit Diazoäthan.

Der 4,5-Dimethyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester, ein gelbes Oel vom Siedepunkt 140°/15 mm, wurde nach der Vorschrift von v. Auwers und Cauer in guter Ausbeute erhalten.



Die Zersetzung wurde mit 10 g Pyrazolin in der üblichen Weise durchgeführt. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zeigte sich bei 165° Stickstoffabspaltung; nachdem die eingeleitete Zersetzung — die Temperatur stieg bis 220° — selbsttätig zu Ende gegangen war, erhitzte man noch eine halbe Stunde unter Rückfluß bis das Spaltprodukt ruhig siedete. Man erhielt 5,6 g Ester vom Siedepunkt 152—154°, eine wasserhelle Flüssigkeit, die alkalische Permanganatlösung stark entfärbte und Brom addierte.

0,40 g Ester verbrauchten 1,7 ccm Bromlösung, es wurden also 0,48 g Brom aufgenommen, das entspricht 100 % ungesättigter Verbindung.. Wie die spektrochemische Untersuchung darlegte und die angeführte Bromtitration bestätigte, stellt das vorligende Zersetzungsprodukt einen ungesättigten Ester dar und zwar den β-Methyl-βγ -pentensäure-methylester,

$$CH_3—CH=C(CH_3)—CH_2—CO_2CH_3$$

Die Verseifung wurde mit methylalkoholischer Lauge ausgeführt und war in einer halben Stunde bei Wasserbadtemperatur vollständig. Man erhielt aus 4 g Ester 4 g Säure vom Siedepunkt 200—204°. Auch die Säure zeigte bei einer optischen Untersuchung keine Exaltation, war also eine Δ^{2}-Säure.

Zur Darstellung des Säurechlorids der Hexensäure digerierte man 3 g Säure mit 1,3 g Phosphortrichlorid eine Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Abtrennen des Säurechlorids von der phosphorigen Säure destillierte man im Vacuum. Der Siedepunkt des Säurechlorids lag bei 48—50° unter 12 mm Druck.

Die spektrochemische Untersuchung lieferte zwar etwas zu hohe Werte, doch liegen die gefundenen Konstanten noch weit unter denen, die für Säurechloride mit konjugierten Doppelbindungen festgelegt sind. Das Säurechlorid hat also folgende Konstitution:

$$CH_3—CH=C(CH_3)—CH_2—COCl$$

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Amid durch Eintragen des Chlorids in eiskaltes konzentriertes Ammoniak dargestellt; es schmolz nach dem Umkristallisieren aus

Petroläther bei 126—127°. Kon und Lindstead[22]) geben 123—124° an. Da das Amid der isomeren Δ^1-Säure CH_3-CH_2-$C(CH_3)=CH$-CO_2-H nach den gleichen Autoren schon bei 92—93° schmilzt, kann über die Struktur der von mir erhaltenen Säure kein Zweifel herrschen.

α-Chlorcrotonsäure-äthylester und Diazomethan.

Zu einer absoluten ätherischen Lösung von 2,9 g Diazomethan ließ man 10 g α-Chlorcrotonsäure-äthylester (in gewöhnlichem Aether gelöst) eintropfen und über Nacht stehen. Das Gemisch, das am anderen Tage nur noch leichte Gelbfärbung zeigte, wurde aufgearbeitet, indem man den Aether und die Spuren Diazomethan bei Wasserstoffstrom im Vacuum absaugte. Es hinterblieb ein farbloses Oel, das bei anschließender Vacuumdestillation (im Wasserstoffstrom) sich sehr energisch zersetzte. Als Rückstand blieb eine Weiße Substanz und beim Oeffnen des Destillierkolbens machte sich deutlich der Geruch von Salzsäure bemerkbar. Der feste Rückstand wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 156° bis 157°; die weißen Nadeln erwiesen sich durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat als 4-Methylpyrazol-5-carbonsäure-äthylester.

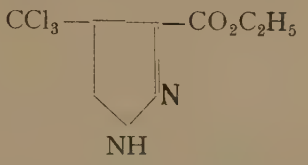
Es war also eine Anlagerung von Diazomethan an α-Chlorcrotonsäure-äthylester erfolgt zu dem entsprechenden 3-Methyl-4-chlor-Δ^1-pyrazolin-3-carbonsäure-äthylester, der wegen seiner Unbeständigkeit unter Salzsäure-Abspaltung in das Pyrazol zerfällt. Verschiedene Versuche, das Pyrazolin in Derivate überzuführen, mißlangen wegen der großen Zersetzlichkeit, die oft explosionsartig verlief. Beispielsweise trat bei einem Versuch, das Isopyrazolin mit Salzsäure 1:1 umzulagern, schon nach Zusatz von einem Tropfen Salzsäure heftige Zersetzung zum Pyrazolderivat ein, auch beim Vermischen mit Phenylisocyanat geschah dasselbe.

Trichlorcrotonsäure-äthylester und Diazomethan.

10 g Ester wurden in gewöhnlichem Aether gelöst und in eine absolut ätherische Lösung von 1,6 g Diazomethan getropft. Ueber Nacht war das Kondensationsprodukt aus der Lösung in derben rhombischen Kristallen ausgefallen (9 g). Aus Methylalkohol umgelöst, hatte die Substanz einen Schmelzpunkt von 109—110°. Es war der

[22]) Soc. 127, 616—624 (1925).

4-Methyltrichlor-pyrazolin-5-carbonsäure-äthylester entstanden, was durch eine Stickstoff- und Chlorbestimmung bestätigt wurde.



0,0886 g Sbst. — 8,6 ccm N (12°, 729 mm).
$C_7H_9O_2Cl_3N_2$. Ber: N = 10,8 %; Gef: N = 11,0 %.
0,1036 g Sbst. — 0,1714 g AgCl.
Ber: Cl = 41,1 %; Gef: Cl = 40,9 %.

2g 4-Methyltrichlor-pyrazolin-3-carbonsäure-äthylester wurden mit 0,92 g Phenylisocyanat vermischt und zwei Stunden im Wasserbad bei zugeschmolzenem Röhrchen erhitzt. Aus dem zähflüssigen Reaktionsprodukt gewann man den Harnstoff mittels verdünntem Methylalkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 138—139°.

0,1012 g Sbst. — 10,0 ccm N (15°, 744 mm).
$C_{14}H_{14}O_3Cl_3N_3$ Ber: N = 11,1 %; Gef: N = 11,3 %.

Crotonsäure-äthylester und Diazoessigsäure-äthylester.

10 g Crotonsäure-äthylester wurden mit 10 g Diazoessigester drei Stunden im Wasserbad bei 90—100° digeriert, alsdann weitere 2½ Stunden im Oelbad auf 115—120° erhitzt. Das Gemisch, das bei der ersten Erwärmung noch rein gelb gefärbt war, war nach der Behandlung im Oelbad gedunkelt und viskos geworden.

Ein Teil des Kondensationsproduktes wurde im Wasserstrahlvacuum destilliert; man erhielt einen kleinen Vorlauf bei 120° unter 12 mm Druck, dann stieg die Temperatur rasch auf 140°/12 mm, wobei gleichzeitig eine heftige Zersetzung stattfand. Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, zersetzte man in der üblichen Weise bei gewöhnlichem Druck. Die Stickstoffabspaltung vollzog sich bei 120°, nach dem die Reaktion beendet war, siedete das Spaltprodukt bei 236—238° und stellte eine farblose Flüssigkeit dar, die stark ungesättigten Charakter hatte, wie eine Permanganatprobe zeigte. Brom wurde nicht addiert. Siedepunkt, optisches Verhalten[23]) und Analyse zeigten, daß der Körper β-Methyl-glutaconsäure-diäthylester war.

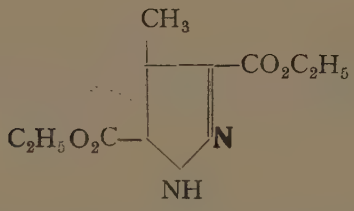
[23]) Siehe Tabelle II.

$$C_2H_5—CO_2—CH_2-C(CH_3)=CH—CO_2C_2H_5$$

0,1450 g Sbst. — 0,3188 g CO_2; 0,1088 g H_2O.
$C_{10}H_{16}O_4$. Ber: C = 60,0; H = 8,0.
Gef: C = 60,0; H = 8,3.

Die Verseifung des β-Methyl-glutaconsäure-diäthylesters führte zu keinem festen Produkt.

Ein zweiter Teil des Kondensationsproduktes wurde im Hochvacuum destilliert; dabei erhielt man bei 140° unter 2 mm Druck eine Fraktion (2 g), die alsbald in der Vorlage erstarrte. Aus Aether-Petroläther umkristallisiert, schmolzen die farblosen Blättchen bei 69—70°. Der Körper war der 4-Methyl-pyrazolin-3-5-dicarbonsäure-äthylester.



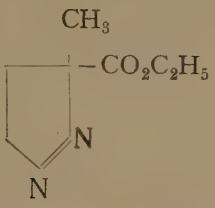
0,1096 g Sbst. — 12,0 ccm N (17°, 745 mm).
$C_{10}H_{16}O_4N_2$. Ber: N = 12,3 %; Gef: N = 12,4 %.

Da selbst im Hochvacuum die Destillation schwierig war und Zersetzung eintrat, wurde unterbrochen und das restliche Kondensationsprodukt mit dem reinen, festen 4-Methyl-pyrazolin-3,5-dicarbonsäure-diäthylester geimpft, worauf es erstarrte. Zur Reinigung wurde mit eiskaltem Aether verrieben, und man erhielt so noch 3 g Rohprodukt.

Zur Oxydation wurden 1,3 g des Körpers in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit 0,9 g Brom versetzt. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde die kristalline Masse mit Sodalösung verrieben; dabei fiel das entsprechende Pyrazol aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 103°, der mit dem in der Literatur[24]) für 4-Methyl-pyrazol-3,5-dicarbonsäure-diäthylester angegebenen übereinstimmt.

[24]) A. 345, 114, (1906).

Meethacrylsäure-äthylester und Diazomethan.



Der 5-Methyl-Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäureäthylester wurde durch Kondensation von 3,3 g Diazomethan mit 9 g Methacrylsäureäthylester[25]) erhalten. Man ließ das Gemisch über Nacht reagieren und vertrieb den Aether mit dem überschüssigen Diazomethan in der üblichen Weise. Das Reaktionsprodukt war ein farbloses Oel, das bei 99—100° unter 11 mm Druck siedete. Die Vacuumdestillation im Wasserstoffstrom verlief ohne merkbare Zersetzung und lieferte 8,5 g reinen Δ^1-Pyrazolincarbonsäureester. Die Substanz ist in allen organischen Mitteln leicht löslich und färbt sich an der Luft gelb.

0,2056 g Sbst. — 13,7 ccm N (17°, 754 mm).
$C_7H_{12}O_2N_2$. Ber: N = 17,9 %; Gef: N = 17,7 %.

Zu 2 g Δ^1-Pyrazolin gab man 1,5 g Phenylisocyanat; dabei trat nicht die geringste Erwärmung ein. Im zugeschmolzenen Röhrchen sich selbst überlassen, war nach mehreren Wochen das Gemisch noch unverändert geblieben.

Zur Zersetzung des Isopyrazolins erwärmte man mehrere Gramm im schräggestellten Fraktionierkölbchen bei gewöhnlichem Druck. Bei etwa 100° trat unter Gelbfärbung leichte Gasentwicklung ein; die Temperatur stieg dann unter Selbsterwärmung und heftiger Zersetzung auf 140°. Nach beendeter Gasentwicklung ging das Produkt als farblose Flüssigkeit bei 142—146° über. Zu erwarten war als Zersetzungsprodukt ein Methyl-cyclopropan-carbonester oder Tiglin- bezw. Angelica-säureester. Eine Verbrennung stimmte auf die Formel dieser Substanzen.

0,1038 g Sbst. — 0,2490 g CO_2; 0,0890 g H_2O.
$C_7H_{12}O_2$ Ber: C = 65,6 %; H = 9,3 %.
Gef: C = 65,4 %; H = 9,6 %.

Die spektrochemische Untersuchung ließ erkennen, daß ein Gemisch von cyclischem und acyclischem Ester vorlag, was auch durch nachfolgende Bromtitration sichergestellt wurde.

---

[25]) Bl. (3) 33, 1103 (1905).

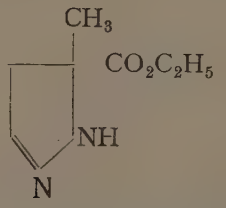
3,6 Estergemisch, gelöst in trockenem Schwefelkohlenstoff, wurden mit 30%iger Bromlösung titriert und verbrauchten 5,5 ccm; das entspricht 1,65 g. Somit waren 36,6 % des Estergemisches Tiglin- oder Angelicasäureäthylester und 63,4 % 1-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäureäthylester.

Nach der Titration wurde der Schwefelkohlenstoff im Vacuum abgesaugt und der Rückstand destilliert, wobei man zwei Fraktionen auffing. Die erste Fraktion siedete bei 42—48° unter 15 mm Druck und stellte das Trimethylenderivat dar. Bei gewöhnlichem Druck ging die Substanz bei 136° [26]) über; es war aber noch starke Halogenfärbung bei einer Beisteinprobe festzustellen, und man mußte daher von einer optischen Untersuchung Abstand nehmen.

Die zweite Fraktion, 1,7 g, vom Siedepunkt 106° unter 15 mm Druck stellt das Bromid des Tiglinsäure-äthylesters dar.

Zum Beweis, daß das vorliegende Dibromid die genannte Verbindung war, wurde aus ihr der Tiglinsäureester regeneriert und darauf verseift. 1,7 g Dibromid vom $Sdp._{15}$ 106° wurden mit einer Lösung von 1 g Natriumjodid in Aceton versetzt; dabei fiel sofort Natriumbromid unter Jodabscheidung aus. Nach einer halben Stunde schüttelte man zur Entfernung des Jods mit Thiosulfatlösung durch und nahm mit Aether auf. Jetzt wurde der Aether verdampft und der regenerierte Ester sofort mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach der Aufarbeitung wurde die erhaltene Säure durch Mischschmelzpunkt als Tiglinsäure identifiziert.

Die Umlagerung des 5-Methyl-isopyrazolin-5-carbonsäure-äthylesters zum 5-Methyl-pyrazolin-carbonsäure-äthylester



wurde mit Salzsäure 1:1 bewerksteligt. Man erhielt das Pyrazolin in guter Ausbeute; es siedet bei 106—107° unter 15 mm Druck. Die Substanz ist ein farbloses Oel, das sich in allen organischen Mitteln leicht löst und sich an der Luft schnell gelb färbt.

---

[26]) Kohn und Mendelewitsch, M. 42, 241 (1921).

Das Harnstoffderivat stellte man durch Vermischen von 1 g Pyrazolin mit 0,76 g Phenylsocyanat dar; dabei erwärmte sich das Gemenge stark und erstarrte alsbald zu einer glasigen Masse. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus verdünntem Methylalkohol in farblosen Nadeln, die bei 70—71° schmolzen.

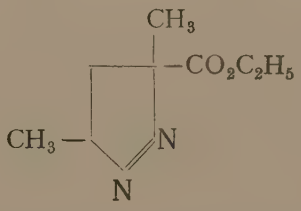
0,0846 g Sbst. — 11,4 ccm N (15°, 744 mm).
$C_{13}H_{17}O_3N_3$ Ber: N = 15,3 %; N = 15,4 %.

Methacrylsäure-äthylester und Diazoäthan.

45 g α-Bromisobuttersäure-äthylester wurden mit 67 g Diäthylanilin in der Weise erhitzt, daß die Temperatur des Destillats sich auf etwa 120—140° erhielt, der Methacrylsäure-äthylester destillierte in dem Maße wie er entstand ab. Die Ausbeute betrug 15 g.

Zu einer absolut ätherischen Lösung von 7,4 g Diazoäthan (aus 60 ccm Nitroso-äthylurethan in sechs Portionen zu je 10 ccm Urethan dargestellt), gab man 15 g Methylacrylsäure-äthylester. Nach 10 Tagen wurde wie üblich der Aether vertrieben und das Kondensationsprodukt im Hochvacuum destilliert.

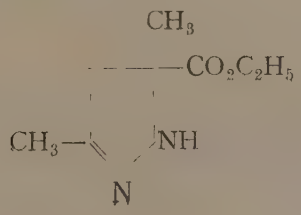
Der entstandene 3,5-Dimethyl-Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäure-äthylester,



stellt ein farbloses Oel dar, das unter 2 mm Druck bei 86—88° siedet und im allgemeinen leicht löslich ist.

0,2006 g Sbst. — 27,8 ccm N (15°, 753 mm).
$C_8H_{14}O_2N_2$ Ber: N = 16,5 %; Gef: N = 16,0 %.

Der 3,5-Dimethyl-Δ^2-pyrazolin-5-carbonsäure-äthylester



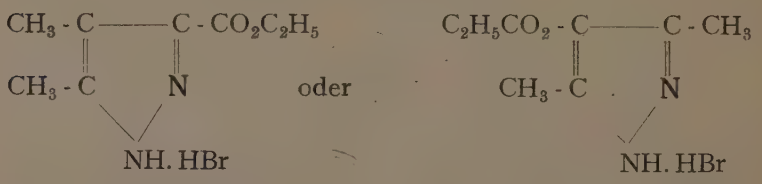
wurde durch Umlagerung des Isopyrazolins mit Salzsäure 1 : 1 erhalten. Das Produkt stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, das unter 11 mm Druck unzersetzt bei 106—108° siedet.

Die gleich nach der Darstellung ausgeführte spektrochemische Untersuchung lieferte normale Werte[27]). Die Substanz zersetzt sich sehr leicht; eine nach 12 Stunden ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab einen um 4 % zu niedrigen Wert; auch war schon nach dieser Zeit bei Zimmertemperatur sichtbare Gasentwicklung zu bemerken.

Um zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, erwärmte man die Substanz in der üblichen Weise im Destillierkolben. Bei 60° wurde die Gasentwicklung schon stürmisch, ebbte dann aber sehr schnell ab, man ließ das Produkt noch eine Zeit unter Rückfluß kochen und destillierte dann über. Die Substanz zeigte einen Siedepunkt von 220—224° und stellte ein dickflüssiges gelbes Oel dar, das alkalische Permanganatlösung stark entfärbte und Brom augenblicklich addierte.

Eine folgende Bromierung zeigte, daß die vorliegende Substanz keine ungesättigte Säure war, sondern ein Pyrazolinderivat darstellte, was ja auch schon in dem hohen Siedepunkt zum Ausdruck kam.

Man löste 1,65 g des Oeles in Schwefelkohlenstoff und versetzte mit 3,1 ccm der üblichen Bromlösung, dabei schied sich ein festes Produkt aus, das nach dem Absaugen und Trocknen bei 150—152° unter Zersetzung schmolz. Der Körper ist bromhaltig, leicht löslich in Wasser und in allen organischen Lösungsmitteln. Der Bromgehalt der Substanz stimmt auf das bromwasserstoffsaure Salz des 4,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylesters oder 3,5-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylesters.



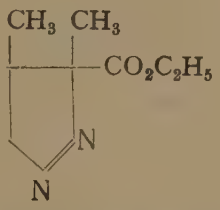
0,1060 g Sbst. — 0,0792 g AgBr.

$C_8H_{13}O_2N_2Br$. Ber: Br = 32,1 %; Gef: Br = 31,5 %.

[27]) Siehe Tabelle I.

Tiglinsäure-äthylester und Diazomethan.

Den 4,5-Dimethyl-Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäure-äthylester

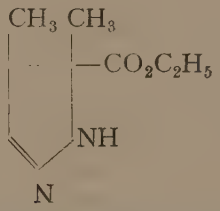


erhielt man durch Kondensation von 5 g Tiglinsäure-äthylester mit 1,6 g Diazomethan. Man ließ das Gemisch über Nacht stehen und isolierte das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise. Die Vacuumdestillation ergab eine Fraktion, die bei 110° unter 12 mm Druck als farbloses Oel überging und 5 g ausmachte. Der Ester löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln und färbt sich an der Luft gelb.

0,1140 g Sbst. — 16,5 ccm N (14°, 742 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$. Ber: N = 16,5 %; Gef: N = 16,5 %.

Beim Vermischen von 1 g Isopyazolin mit Phenylisocyanat zeigte sich nicht die geringste Erwärmung; das Gemisch war auch nach mehreren Wochen noch unverändert geblieben. Durch Umlagerung des Isopyrazolins mit Salzsäure 1 : 1 erhielt man in fast quantitativer Ausbeute den 4,5-Dimethyl-Δ^2-pyrazolin-5-carbonsäure-äthylester.



Das umgelagerte Produkt stellt ein farbloses Oel dar, das bei 117—118° unter 16 mm Druck siedet und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Isopyrazolin aufweist.

0,1086 g Sbst. — 15,5 ccm N (11°, 743 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$ Ber: N = 16,5 %; Gef: N = 16,6 %.

Beim Vermischen von 1,4 g 4,5-Dimethyl-Δ^2-pyrazolin-5-carbonsäure-ethylester mit 1 g Phenylisocyanat trat eine heftige Erwärmung ein, wobei das Reaktionsprodukt sich gelb färbte und zähflüssig wurde. Nach einem Monat war

der Harnstoff im zugeschmolzenen Röhrchen erstarrt. Durch Verreiben mit Petroläther erhielt man farblose Kristalle, die, drei Mal aus einem Gemisch von Aether und Petroläther umkristallisiert, bei 91—92° schmolzen. Der Harnstoff ist schwer löslich in Petroläther, leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Aceton und Aether.

0,0570 g Sbst. — 7,5 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{15}H_{19}O_3N_3$. Ber: N = 14,5 %; Gef: N = 14,6 %.

Zur Zersetzung wurde anstatt des Aethylesters der Methylester der 4,5-Dimethyl Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäure verwandt. Dieser entstand in guter Ausbeute als man 15 g Tiglinsäure-methylester mit 5,6 g Diazomethan kondensierte. Das Kondensationsprodukt wurde im Hochvacuum destilliert und lieferte 15,5 g 4,5-Dimethyl-Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester, der bei 80 — 82° unter 2 mm Druck als farbloses Oel überging.

0,1534 g Sbst. — 24,2 ccm N (15°, 745 mm).

$C_7H_{12}O_2N_2$. Ber: N = 18,0 %; Gef: N = 18,0 %.

Die Zersetzung wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Die Stickstoffentwicklung trat erst bei 110° ein, wurde dann so heftig, daß die Temperatur durch Selbsterwärmung auf 150° stieg, wobei die Substanz selbsttätig überdiestillierte. Da durch die stürmische Zersetzung noch beträchtliche Teile Pyrazolinester mitgerissen worden waren, erhitzte man erneut im schräg gestellten Fraktionierkolben bis die Substanz ruhig unter Rückfluß siedete. Jetzt destillierte man über und erhielt 8,5 g farbloses Estergemisch vom Siedepunkt 145—146°. Eine Probe des Produktes in Schwefelkohlenstoff gelöst, zeigte bei Bromzusatz sofortige Addition, auch entfärbte das Gemisch in wässriger Suspension alkalische Permanganatlösung momentan. Dies gab zu erkennen, daß das Zersetzungsprodukt zum weitaus größten Teil ungesättigten Charakter hatte.

Zur Feststellung der prozentischen Zusammensetzung des Gemisches an cyclischem und acyclischem Ester titrierte man mit einer 10%igen Lösung von Brom in reinstem, trockenem Schwefelkohlenstoff.

4,5 Estergemisch in reinstem Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzte man mit Bromlösung[28]). Die Addition ging im Sonnenlicht augenblicklich von statten; nachdem man 14,5 ccm Bromlösung verbraucht hatte, blieb nach weiterem Zusatz die Bromfarbe bestehen. Es wurden also 4,5 g Brom aufgenommen. Danach bestand das Zersetzungsprodukt zu 77,5 % aus acyclischem Ester.

[28]) 1 ccm Bromlösung enthält 0,3 g Brom.

Das bromierte Estergemisch wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad rektifiziert. Man erhielt zwei Fraktionen:

I. 1,2 g bei 40—50° unter 30—35 mm Druck.

II. 5 g bei 104—105° unter 13 mm Druck.

Die Hauptfraktion, II, ist das Dibromid des Trimethylacrylsäure-methylesters, wie eine Brombestimmung nach Carius bestätigte.

0,1414 g Sbst. — 0,1834 g AgBr.

Ber: Br = 55,6 %; Gef: Br = 55,2 %.

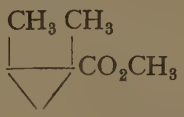
Zum Beweis, daß das vorliegende Dibromid das des Trimethyl-acrylsäure-methylesters war, wurde dieser daraus regeneriert.

2,5 g Trimethyl-acrylsäure-methylester gab man zu einer Lösung von 3 g Natriumjodid (1,1 Mol in 20 ccm Aceton), dabei fiel sofort Natriumbromid unter Jodabscheidung aus. Nach einer halben Stunde schüttelte man zur Beseitigung des Jods mit Thiosultfatlösung bis zur Entfärbung. Das abgeschiedene Oel nahm man in Aether auf destillierte nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers unter gewöhnlichem Druck. Die Ausbeute an Trimethylacrylsäure-methylester betrug 0,9 g vom Siedepunkt 156° bis 158°.

Zur Verseifung des regenerierten Esters kochte man 0,9 g mit 0,6 g Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man eine Säure, die, aus Wasser umgelöst, im Einklang mit der Literaturangabe bei 70—71° schmolz; es war Trimethylacrylsäure entstanden.

Fraktion I, die das Cyclopropanderivat enthalten mußte, war, wie schon der Siedepunkt zeigte (40—50°/30—35 mm), kein einheitliches Produkt. Eine Prüfung mit alkalischer Permanganatlösung ergab noch deutliche Entfärbung; auch erwies sich die Fraktion als halogenhaltig. Da aber auch zweifellos Cyclopropanderivat vorhanden war, oxydierte man mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung, nahm in Aether auf und destillierte nach dem Trocknen und Vertreiben des Aethers bei gewöhnlichem Druck. Das Produkt, 0,5 g, ging bei 138—144° als farblose Flüssigkeit über, die nunmehr gegen Permanganat beständig war. Wegen der geringen Menge verzichtete man auf eine spektrochemische Untersuchung, und Analyse, zumal eine Beilsteinprobe mit der Substanz noch positiv

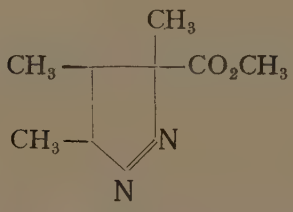
ausfiel. Es ist mit höchster Wahrscheinlichkeit anzunehmen daß die Substanz den Methylester der noch nicht bekannten 1,2-Dimethyl-cyclopropan-2-carbonsäure darstellte:



0,5 g Ester wurden mit methylalkoholischer Lauge bei Wasserbadtemperatur verseift, nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0,3 g Säure, die eine farblose Flüssigkeit darstellt; der Siedepunkt konnte wegen der geringen ^{0}-Menge nicht genau festgestellt werden, er lag zwischen 140+160^0.

Tiglinsäure-methylester und Diazoäthan.

Der 3, 4, 5-Trimethyl - Δ^1 - pyrazolin - 5 - carbonsäure - methylester



wurde erhalten durch Kondensation von Tiglinsäuremethylester mit Diazoäthan. Da es unzweckmäßig ist, mehr als 10 ccm Nitrosoäthylurethan zu verarbeiten, wurden nur jeweils 2,5 g Tiglinester mit 1,34 g Diazoäthan kondensiert; diese Reaktion war nach 24 Stunden beendet.

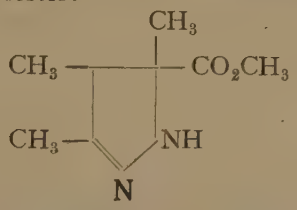
Bei Anwendung von 12,5 g Tiglinester waren fünf Ansätze (6,7 g) Diazoäthan nötig. Die vereinigten ätherischen Lösungen arbeitete man analog den Kondensationen mit Diazomethan auf und destillierte im Hochvacuum. Man erhielt 14,5 g farbloses, zähflüssiges Oel, das bei 88^0 unter 3 mm Druck überdestillierte. Der 3, 4, 5-Trimethyl- Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäuremethylester ist in allen organischen Lösungsmittel löslich und zersetzt sich erst nach vier bis fünf Tagen unter Gelbfärbung.

0,1236 g Sbst. — 18,0 ccm N (17^0, 749 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$. Ber: N = 16,5 %; Gef: N = 16,6 %.

Mit Phenylisocyanat vermischt, zeigte das Δ^1-Pyrazolin nicht die geringste Erwärmung, auch blieb die Konsistenz der Mischung mehrere Wochen unverändert.

Aus 14,5 g Isopyrazolin entstanden durch Umlagerung mit Salzsäure (1 : 1) 9 g 3, 4, 5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester:



Die Substanz stellt ein farbloses, viscoses Oel dar, das bei 81° unter 2 mm Druck siedet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Isopyrazolin, merkwürdigerweise entwickelt das Umlagerungsprodukt im Gegensatz zu allen anderen von mir untersuchten Δ^2-Pyrazolinen schon nach zwölf Stunden bei Zimmertemperatur Stickstoff. Eine Stickstoffbestimmung lieferte daher einen um 2,5 % zu niedrigen Wert.

Beim Vermischen von 1 g Pyrazolin mit 0.7 g Phenylisocyanat erwärmte sich das Gemisch stark und wurde zähflüssig. Nach zwei Tagen war der Harnstoff zu einer kristallinen Masse erstarrt; aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schmolzen die farblosen derben Nadeln bei 97°.

0,1030 g Sbst. — 12,9 ccm N (17°, 755 mm).
Ber: N = 14,5 %; Gef: N = 14,4 %.

Das N-Acetylderivat wurde entsprechend mit Acetylchlorid dargestellt. Nach dem Vertreiben des Säurechlorids, siedete das Reaktionsprodukt bei 146—149° unter 11 mm Druck. Ausbeute aus 2 g Pyrazolin: 1,7 g N-Acetylderivat. Die Substanz ist in organischen Mitteln leicht löslich.

0,1104 g Sbst. — 12,3 ccm N (17°, 755 mm).
Ber: N = 12,8 %; Gef: N = 12,9 %.

Die Zersetzung vom 3, 4, 5-Trimethyl- Δ^1-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester wurde in der üblichen Weise vorgenommen; die Stickstoffabspaltung trat bei 110° ein.

11,2 g Isopyrazolin lieferten 7,3 g einer wasserhellen Flüssigkeit vom Siedepunkt 156—158°. Eine Probe davon mit alkalischer Permanganatlösung versetzt, ergab, daß das Zersetzungsprodukt nur wenig ungesättigte Substanz enthielt.

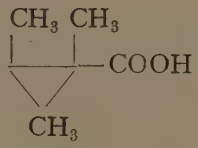
Zur Ermittlung der cyclischen und acyclischen Anteile des Estergemisches unterwarf man 6 g der Bromtitration. Nachdem man 3,1 ccm Bromlösung (0,93 g Br) zugegeben hatte, blieb die Bromfarbe bestehen. Somit bestand das Estergemisch zu 86% aus Cyclopropanderivat.

Das bromierte Estergemisch wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vacuum rektifiziert und lieferte zwei Fraktionen.

I. 4 g Ester bei 68—70° unter 39 mm Druck.
II. 0,9 g unreines Bromid, dessen Siedepunkt unter steigendem Druck bei 80—100° lag.

Die Hauptfraktion war permanganatbeständig und erwies sich durch nachfolgende Verseifung zur 1, 2, 3-Trimethyl-trimethylen-2-carbonsäure als deren Methylester. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Esters lieferte zu niedrige Werte, da die Substanz einen sehr hohen Dampfdruck zeigte, so daß schon bei der Einwage zur Analyse Verluste eintraten.

Zur Verseifung wurden 2,2 g 1, 2, 3-Cyclopropan-trimethylen-2-carbonsäure-methylester mit 1½ Mol alkoholischer Lauge auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 0.8 g reine 1, 2, 3-Trimethyl-cyclopropan-2-carbonsäure,



die eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 210—211° darstellt.

0,1260 g Sbst. — 0,3016 g CO_2; 0,1088 g H_2O.
$C_7H_{12}O_2$ Ber: C = 65,6 %; H = 9,4 %.
Gef: C = 65,3 %; H = 9,7 %.

Die spektrochemische Untersuchung ergab die für Cyclopropanderivate typischen Werte[29]).

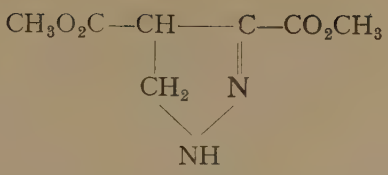
Fumarsäure-dimethylester und Maleinsäure-dimethylester mit Diazomethan.[30])

Aus 20 g Fumarsäure- oder Maleinsäuredimethylester, die man jeweils mit 5,8 g Diazomethan in absolut ätherischer Lösung kondensierte, erhielt man je 23 g Pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester vom Schmelzpunkt 98°.

Nach der spektrochemischen Untersuchung besitzt der Körper, wie im theoretischen Teil erläutert ist, folgende Struktur:

---

[29]) Siehe Tabelle II.
[30]) B. 32, 2300 (1899).



Zur Prüfung, ob die N-Derivate des Pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester dieselbe Konfiguration besassen — gleich, ob das Pyrazolin aus Fumar- oder Maleinsäure-dimethylester verwandt wurde — stellte man zunächst das Carboxymethylderivat dar.

3 g Pyrazolin (aus Fumarsäureester) wurden mit 6 g Chlorameisensäure-methylester eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet war, destillierte man das überschüssige Säurechlorid ab und kristallisierte den festen Rückstand aus verdünntem Methylalkohol um. Man erhielt 2,8 g Caborxymethylderivat vom Schmelzpunkt 105—106°. Die gleiche Operation mit dem Pyrazolin aus Maleinsäureester durchgeführt, ergab dasselbe Produkt; der Mischschmelzpunkt der beiden Derivate zeigte keine Depression.

0,1464 g Sbst. — 15,0 ccm N (17°, 744 mm).
$C_9H_{12}O_6N_2$. Ber: = 11,5 %; Gef: N = 11,6 %.

Da man das Carborxymethylderivat durch Erhitzen mit Chlorameisensäure-methylester dargestellt hatte und eine Umlagerung — falls überhaupt Isomere auftreten konnten — durch diese energische Behandlung hätte stattfinden können, wurde die Substanz nochmals aus beiden Präparaten in der Kälte in Pyridin dargestellt. Auch hier zeigten die gewonnenen Derivate den gleichen Schmelzpunkt; man fand auch bei sorgfältigster Aufarbeitung der Mutterlaugen keine anders schmelzenden Substanzen.

Es wurden darauf noch die N-Derivate mit Benzolsulfochlorid und p-Toluolsulfochlorid dargestellt. Alle Mutterlaugen der Derivate zeigten, daß immer nur ein Reaktionsprodukt entstanden war. Als Schema diene die Darstellung des Carboxymethylderivats:

2 g Pyrazolin wurden in Pyridin gelöst und unter guter Eiskühlung mit 1½ Mol Chlorameisensäure-methylester versetzt. Dann ließ man das Gemisch eine halbe Stunde in Eiswasser stehen und goß es in verdünnte, kalte Schwefelsäure, wobei sich das Reaktionsprodukt ölig abschied. Nach dem Erstarren des Oeles wurde abgesaugt

und aus verdünntem Methylalkohol umgelöst. Die Ausbeute betrug 2,1 g reine Substanz vom Schmelzpunkt 105 — 106°.

Das N-Benzolsulfo-Derivat wurde entsprechend mit Benzolsulfochlorid hergestellt und aus verdünntem Aethylalkohol umkristallisiert. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 105°.

0,1306 g Sbst. — 9,8 ccm N (13°, 744) mm).
$C_{13}H_{14}O_6N_2S$. Ber: N = 8,6 %; Gef: N = 8,6 %.

Das N-p-Toluolsulfoderivat: 1,5 g Pyrazolin mit 1,9 g p-Toluolsulfochlorid ergaben 1,4 g reines Produkt vom Schmelzpunkt 104—105°; aus verdünntem Aethylalkohol kristallisierten farblose Nadeln.

0,1360 g Sbst. — 9,6 ccm N 12°, 762 mm).
$C_{14}H_{16}O_6N_2S$. Ber: = 8,7 %; Gef: N = 8,4 %.

Zersetzung des Pyrazolin-3,4-dicarbondimethylesters.

Bei der Zersetzung des Pyrazolins waren die Produkte identisch, gleich, ob man das Pyrazolin aus Fumarsäureester oder Maleinsäureester gewonnen hatte.

20 g Pyrazolin wurden bei gewöhnlichem Druck im Destillierkolben erhitzt und nach beendigter Stickstoffabspaltung im Wasserstrahlvacuum destilliert. Dabei ging die Hauptmenge — 11,7 g — bei 86—88° unter 11 mm Druck über, ein kleiner Teil, 0,2 g, bei 170° unter 11 mm Druck. Im Kolben blieb ein Rückstand von 2 g; man erhielt also 70 % reines Zersetzungsprodukt nach der Stickstoffabspaltung. Da das Estergemisch alkalische Permanganatlösung stark entfärbte, war neben Cyclopropanderivat auch ein ungesättigter Ester entstanden. Versuche, den ungesättigten Anteil zu bromieren, mißlangen, da praktisch so gut wie kein Brom addiert wurde.

Zur Verseifung des Estergemisches erwärmte man mit 10%iger alkoholischer Lauge auf dem Wasserbad. Nach 20 Minuten war die Verseifung vollständig; es wurde zur Trockne gedampft, mineralsauer gemacht und das Salzgemisch mit heißem Aceton erschöpfend ausgelaugt. 11,7 g Zersetzungsprodukt so behandelt, lieferten 8 g rohe Säure, die unscharf bei 173° schmolz.

Das erhaltene Säuregemisch erwies sich als sehr schlecht trennbar; die meisten organischen Lösungsmittel ließen keine oder nur unscharfe Scheidung zu. Das beste Resultat lieferte die fraktionierte Kristallisation aus Wasser; man erhielt hierbei 4 Hauptfraktionen.

I. 2,2 g Säure vom Schmelzpunkt 201°.
II. 0,5 g Säure vom Schmelzpunkt 198—199°.
III. 1,0 g Säure vom Schmelzpunkt 172°.
IV. 0,6 g Säure vom Schmelzpunkt 165°.

Die Fraktionen I und II entfärbten alkalische Permanganatlösung sehr stark, waren also ungesättigte Säuren und wurden durch Mischschmelzpunkt als Mesaconsäure identifiziert. Fraktion III wurde bedeutend schwächer von Permanganatlösung entfärbt, war also hauptsächlich Cyclopropandicarbonsäure. Man kristallisierte nochmals fraktioniert aus Wasser und erhielt so drei Nebenfraktionen.

1) 0,1 g Mesaconsäure, Schmelzpunkt 201°.
2) 0,4 g trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure, Schmelzpunkt 174—175°.
3) 0,2 g cis-Cyclopropansäure mit Beimengung von trans-Säure oder Mesaconsäure, Schmelzpunkt 165 bis 170°.

Die Nebenfraktion 1) war Mesaconsäure, 2) wurde durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat[31]) als trans-Cyclapropan-1,2-dicarbonsäure sichergestellt.

Die Nebenfraktion 3) stand sowohl nach dem Schmelzpunkt wie auch nach dem Verhalten gegen Permanganat der Hauptfraktion IV nahe und wurde deshalb mit dieser vereinigt (0,6 + 0,2 g). Die 0,8 g Säure wurden, um die letzten Reste ungesättigter Säure zu zerstören, mit alkalischer Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zersetzt. Man filtrierte vom Braunstein ab, dampfte ein, machte mineralsauer und extrahierte das Salzgemisch mit Aceton. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine gegen Permanganat beständige Säure vom Schmelzpunkt 139—145°; sie stellt die cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure dar.

Fumar- und Maleinsäure-dimethylester mit Diazoessigsäuremethylester.

Fumar- und Maleinsäure-dimethylester wurden nach der Vorschrift von Buchner[32]) mit Diazoessigsäuremethylester kondensiert. Es gelang aber nicht, trotz öfterer Wiederholung den 3, 4, 5-Pyrazolin-tricarbonsäure-trimethylester in Kristallform zu erhalten. So stellte man aus dem

[31]) Guthzeit, J. pr. Ch. [2,] 77, 45 (1908).
[32]) A. 273, 239 — 245 (1893).

öligen Produkt, um zu einer festen Substanz zu kommen, das N-Carboxymethylderivat des Körpers dar. Wären bei den isomeren Estern durch Kondensation mit Diazoessigsäure-methylester zwei konfigurativ verschiedene Pyrazolintricarbonsäureester entstanden, so hätte dies sich ja in erhöhtem Maße bei den N-Derivaten zeigen müssen. Beide Kondensationsprodukte von Malein- sowie Fumarsäuredimethylester mit Diazoessigester lieferten unter gleichen Bedingungen mit Chlorameisensäure-methylester das gleiche N-Derivat. Auch zeigten die N-Derivate bei sorgfältigster Aufarbeitung, daß in keinem Fall Isomere entstanden waren.

Das Carboxymethylderivat des Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäure-trimethylesters wurde in der üblichen Weise mit Chlorameisensäuremethylester dargestellt und aus Aethylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 144—145°.

0,1270 g Sbst. — 10,3 ccm N (13°, 746 mm).

$C_{11}H_{14}O_8N_2$ Ber: N = 9,3 %; Gef: N = 9,4 %.

Citraconsäure-dimethylester und Diazomethan.

Zersetzung des 3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-3, 4-dicarbonsäure-dimethylesters und 4-Methyl-Δ^2-pyrazolin-3, 4-dicarbonsäure-dimethylesters.

10 g Citraconsäure-dimethylester trug man in eine absolut ätherische Lösung von Diazomethan (aus 20 ccm Nitrosomethylurethan) ein. Die Kondensation verlief wie bereits beschrieben; die Reaktionsprodukte gingen im Hochvacuum in drei Fraktionen über.

I. 2,7 g Vorlauf bei 85°/1,5 mm.

II. 11,7 g 3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-3, 4-dicarbonsäure-dimethylester vom Siedepunkt 118—120°/1,5 mm.

III. 5,0 g 4-Methyl-Δ^2-pyrazolin-3, 4-dicarbonsäure-dimethylester vom Siedepunkt 148—150° unter 1,5 mm Druck.

Die Fraktionen II und III wurden jede für sich bei gewöhnlichem Druck im Destillierkolben zersetzt.

Die Fraktion II, die das Isopyrazolin darstellt, lieferte als Zersetzungsprodukt 3,2 g einer wasserhellen Flüssigkeit vom Siedepunkt 96—98°/11 mm. Man verseifte die Substanz mit alkoholischer Lauge und dampfte ein. Das trokkene Salzgemisch wurde mit starker Salzsäure gerade mineralsauer gemacht; dabei schied sich ein Oel aus neben geringen Mengen einer festen Säure. Zur Trennung der Verseifungsprodukte — 2,2 g — unterwarf man dieselben einer

Wasserdampfdestillation. Das Destillat, das die flüchtige Säure enthielt, wurde alkalisch gemacht und eingedampft. Jetzt säuerte man wieder an und zog das Salzgemisch mit Aether aus; es blieb nach dem Vertreiben des Aethers eine Substanz zurück, die roh bei 89—92° schmolz. Die Substanz entfärbte alkalische Permanganatlösung sehr stark und war dem Aussehen nach (fettige, schillernde weiße Blättchen) Pyrocinchonsäureanhydrid, was durch Mischschmelzpunkt auch bewiesen wurde.

Aus dem Destillationsrückstand isolierte man nach dem Eindampfen und Verreiben mit wenig Benzol eine feste Säure, die roh unscharf bei 128° schmolz. Nach zweimaligem Auskochen mit Chloroform schmolz die Säure bei 139—141°, zeigte sich gegen Permanganatlösung beständig und wurdee als cis-1-Menthyl-cyclopropan-1,3-dicarbonsäure durch Mischschmelzpunkt mit einem früher dargestellten Präparat identifiziert.

Fraktion III, die den 4-Methyl-pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester darstellt, verharzte bei der Zersetzung stark und lieferte nur 1,2 g stickstoffreies Produkt vom Siedepunkt 90—96° unter 11 mm Druck. Nach der Verseifung mit alkoholischer Lauge machte man mineralsauer und extrahierte das Salzgemisch mit Aether. Jetzt verdampfte man den Aether und erhielt ein halbfestes Säuregemisch, das Permanganatlösung entfärbte; zur Trennung behandelte man mit Wasserdampf. Dabei ging ein schwach sauer reagierendes Destillat über. Man arbeitete wie bei II auf; es zeigte sich, daß nur eine geringe Menge flüchtiger Säure übergegangen war; wegen der kleinen Menge konnte die Säure nicht identifiziert werden. Man stellte nur fest, daß alkalische Permanganatlösung entfärbt wurde, also eine ungesättigte Säure vorlag.

Der Destillationsrückstand wurde zur Trockne gedampft und mit wenig Wasser verrieben; dabei erhielt man eine feste Säure, die gegen Permanganatlösung beständig war und einen Schmelzpunkt von 163—165° hatte. Wie der Mischschmelzpunkt zeigte, war die Substanz die trans-1-Menthyl-1,2-cyclopropan-dicarbonsäure [33]).

Fraktion I, der Verlauf war stickstoffrei und enthielt in der Hauptsache die Zersetzungsprodukte von Fraktion II; die Verseifung und Aufarbeitung wurde wie bei II durchgeführt. Man isolierte 0,1 g Pyrocinchonsäureanhydrid,

[33]) zum Vergleich diente ein Präparat der trans-Säure, das durch Zersetzung des Pyrazolinderivates aus Mesaconester und Diazomethan gewonnen worden war.

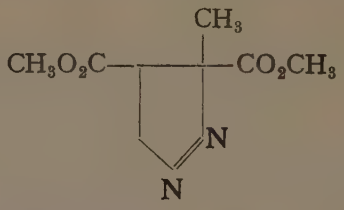
0,15 g trans-1-Methyl-1,2-cyclopropan-dicarbonsäure und eine geringe Menge cis-1-Methyl-1,2-cyclopropan-diacrbonsäure. Außerdem blieb eine verharzte, nicht flüchtige ungesättigte Säure zurück, die man nicht identifizieren konnte. Bei der Oxydation mit Permanganat konnte als Spaltprodukt Acetaldehyd in Form seines p-Nitrophenylhydrazons nachgewiesen werden.

Mesaconsäure-dimethylester und Diazomethan.

20 g Mesaconsäure-dimethylester wurden mit 5,8 g Diazomethan in absolut ätherischer Lösung kondensiert. Nach 12 Stunden war die Lösung farblos, der Aether wurde wie üblich entfernt und das Kondensationsprodukt im Hochvacuum destilliert; es gingen zwei Fraktionen über.
I. 22 g vom Siedepunkt 120—122°/2—2,5 mm.
II. 3 g vom Siedepunkt 150°/3 mm.

Beide Fraktionen waren farblose Oele, von denen II zähflüssig war; letztere wurde nochmals im Wasserstrahlvacuum destilliert und ging bei 180—182° unter 13,5 mm Druck über. Diese Fraktion stellt den 4-Methyl-pyrazolin-3, 4-dicarbonsäure-dimethylester dar, der schon von v. Auwers und Cauer[34]) bei der Kondensation von Citraconsäure-dimethylester mit Diazomethan erhalten wurde. Das Pyrazolin scheidet sich aus Petroläther in weißen Nadeln aus, die bei 58—60° schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem vorhandenen Vergleichspräparat ergab keine Depression.

Fraktion I erwies sich als Δ^1-Pyrazolinester und zwar ist es der 5-Methyl- Δ^1-pyrazolin-4, 5-dicarbonsäure-dimethylester,

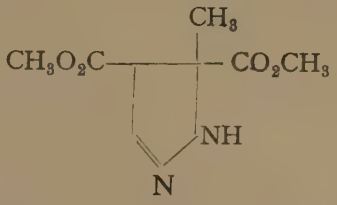


er ist in allen gebräuchlichen organischen Mitteln löslich. Mit Phenylisocyanat gab der Ester keine Reaktion.

0,1686 g Sbst. — 20,8 ccm N (16°, 743 mm).
$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber: N = 14,0 %; Gef: N = 14,0 %.

[34]) A. 470, 306 (1929).

Die Umlagerung des Isopyrazolins gelang mit Salzsäure 1 : 1 in der üblichen Weise; es resultierte ein farbloses, viscoses Oel, das sich auch im Wasserstrahlvacuum gut destillieren ließ. Der Siedepunkt des 5-Methyl-Δ^2-pyrazolin-4, 5-dicarbonsäure-dimethylesters liegt bei 150° unter 12 mm Druck.

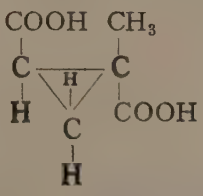


0,1378 g Sbst — 17,0 ccm N (17°, 744 mm).
$C_8H_{12}O_4N_2$ Ber: N = 14,0 %; Gef: N = 14,3 %.

Beim Vermischen von 1,5 g Δ^2-Pyrazolin mit 0,9 g Phenylisocyanat trat nach drei Minuten eine kräftige Erwärmung ein, wobei das Gemisch zähflüssig wurde, es konnte jedoch kein festes Harnstoffderivat isoliert werden.

Erhitzte man den Isopyrazolindicarbonsäureester im Fraktionierkolben bei gewöhnlichem Druck im Oelbad, so zeigte sich bei 170° Stickstoffentwicklung, die mit der Temperaturerhöhung intensiver wurde und bei 210° äußerst heftig war. Nach der vollständigen Zersetzung destillierte man im Wasserstrahlvacuum und erhielt ein farbloses Destillat, das bei 99—100° unter 12 mm Druck siedete. Brom wurde von dem Produkt nicht addiert, alkalische Permanganatlösung zeigte deutliche Entfärbung.

5 g dieses Zersetzungsproduktes wurden mit 2¼ Mol alkoholischer Lauge verseift; die Verseifung war nach 10 Minuten bei Wasserbadtemperatur vollständig. Nach dem Eindampfen wurde angesäuert und der feste Rückstand mit Aether erschöpfend extrahiert. Es hinterblieb nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine feste Säure, die aus Wasser umkristallisiert bei 168° schmolz und sich als 1-Methyl-cyclopropan-trans-1, 2-dicarbonsäure

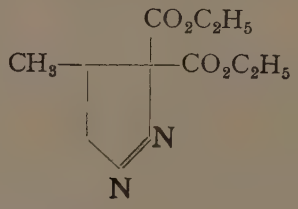


erwies; sie wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Die Ausbeute betrug 2,8 g.

Die Mutterlauge der Cyclopropandicarbonsäure wurde zur Trockne gedampft; es hinterblieb eine harzige Masse, aus der kein festes Produkt isoliert werden konnte. Die Substanz entfärbte alkalische Permanganatlösung stark, mußte demnach ungesättigte Säure enthalten. Es konnten aber an ungesättigten Säuren nur Pyrocinchonsäureanhydrid und Methyl-itaconsäure entstanden sein. Man unterwarf deshalb die wässrige Lösung des Produktes einer Wasserdampfdestillation und stellte fest, daß keine flüchtige Säure vorlag. Damit kam nur noch Methyl-itaconsäure in Frage. Jetzt dampfte man zur Trockne und kochte mit Acetylchlorid bis die Substanz in Lösung gegangen war. Nach dem Vertreiben des Säurechlorids erhielt man ein öliges Produkt, das mit höchster Wahrscheinlichkeit das Anhydrid der Methyl-itaconsäure darstellte. Da die Mengen für eine nähere Charakterisierung nicht ausreichten, erhitzte man das Oel unter Rückfluß, um dadurch eine Umlagerung zum Pyrocinchonsäureanhydrid zu erreichen. Als man nun die Substanz mit Wasserdampf behandelte, erhielt man eine geringe Menge Pyrozinchonsäureanhydrid und konnte sie auch durch Mischschmelzpunkt identifizieren. Die vorliegende ungesättigte Säure ist somit als Methyl-itaconsäure gekennzeichnet.

Aethylidenmalonsäure-diäthylester und Diazomethan.

4-Methyl- Δ^1-pyrazolin-5, 5-dicarbonsäure-diäthylester



wurde erhalten durch Kondensation von 10 g Aethylidenmalonsäure-diäthylester[35]) mit 2,3 g Diazomethan (aus 12 ccm Nitrosomethylurethan). Die Reaktion war nach drei Stunden beendet. Man saugte den Aether und das überschüssige Diazomethan sorgfältig im Vacuum ab. Es hinterblieb ein viscoses, leicht gelb gefärbtes Oel, das bereits nach einer halben Stunde bei Zimmertemperatur Stickstoff abspaltete. Da der Versuch einer Reinigung des Körpers

[35]) J. pr. Ch. (2) 84, 101 (1911).

durch Destillation selbst im Hochvacuum zur Zersetzung führte, wurde die Stickstoffbestimmung und spektrochemische Untersuchung mit dem Rohprodukt sofort nach der Darstellung ausgeführt. Die Ausbeute war quantitativ.

0,2172 g Sbst. — 22,5 ccm N (19°, 727 mm).

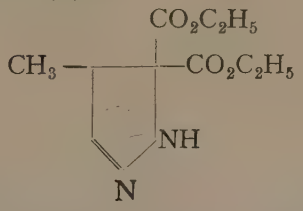
$C_{10}H_{16}O_4N_2$. Ber: N = 12,3 %; Gef: N = 11,6 %.

Die Differenz von 0.7 % ist durch die äußerst leichte Zersetzung des Δ^1-Pyrazolins zu erklären. Die optische Untersuchung zeigte die den Δ^1-Pyrazolinestern zukommenden normalen Werte [36])

1 g 3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-5-dicarbonsäure-diäthylester wurde mit 0,52 g Phenylisocyanat versetzt; es trat keine Erwärmung ein, auch konnte nach mehreren Wochen kein Reaktionsprodukt isoliert werden. Beim Zusammengeben von 1 g Δ^1-Pyrazolinester mit 2 Mol Chlorameisensäureäthylester fand sofort Zersetzung unter Stickstoffentwicklung statt.

Der 3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-5-dicarbonsäure-diäthylester, ist ein schwach gelb gefärbtes Oel und sehr leicht löslich in allen organischen Mitteln.

Der 4-Methyl-Δ^2-pyrazolin-5,5-dicarbonsäure-diäthylester wurde aus dem isomeren Δ^1-Produkt durch Umlagerung mittels Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung erhalten. Es schied sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas ein dickes Oel ab, das in einer Kältemischung erstarrte. Der salzsaure Pyrazolinester wurde mit Sodalösung verrieben, in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers im Wasserstrahlvacuum destilliert. Der Pyrazolinester

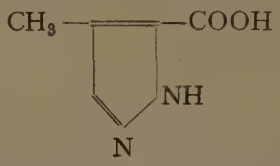


ging bei 152° unter 12 mm Druck als farbloses, dickflüssiges Oel über, das in der Vorlage nach Abkühlen fest wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 32°. Da die oben beschriebene Umlagerung nur geringe Ausbeute lieferte, verfuhr man später so, daß man das Δ^1-Produkt in ätherischer Lösung direkt mit Salzsäure 1 : 1 durchschüttelte und erzielte so eine Ausbeute von 60 % der Theorie.

[36]) Siehe Tabelle I.

0,1324 g Sbst. — 13,9 ccm N (733 mm).
0,1316 g Sbst. — 0,2536 g CO_2; 0,0836 g H_2O.
$C_{10}H_{16}O_4N_2$. Ber: N = 12,3; C = 52,6; H = 7.0.
Gef: N = 12,0; C = 52,5; H = 7,1.

Durch Oxydation und nachfolgende Verseifung erhielt man aus dem 4-Methyl-Δ^2-pyrazolin-5-dicarbonsäure-diäthylester die 4-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure



vom Schmelzpunkt 218—220°. Die Oxydation des Pyrazolinesters wurde in absolut ätherischer Lösung vorgenommen; beim Zutropfen des Broms, das in Chloroform gelöst war, schied sich ein Oel aus. Nach Abtrennen des Aethers kochte man den Rückstand eine Stunde mit konzentrierter Salzsäure und verdampfte bis zur beginnenden Kristallisation. Man nahm mit wenig Wasser auf und setzte darauf Sodalösung zu, bis Methylorange nicht mehr rot färbte. Die als weißer Niederschlag ausfallende Säure wurde aus kochendem Wasser umgelöst und zeigte einen Schmelzpunkt von 218—220°. Die Säure wurde mit einem Vergleichspräparat durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Zur Zersetzung des 3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-dicarbonsäure-dimethylesters erwärmte man ihn im Fraktionierkolben auf 60° wobei eine heftige Stickstoffentwicklung stattfand. Nach Beendigung der Reaktion ging das Zersetzungsprodukt bei 112° unter 12 mm Druck als farbloses Oel über. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte für die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ stimmende Zahlen.

0,1646 g Sbst. — 0,3624 g CO_2; 0,1182 g H_2O
$C_{10}H_{16}O_4$. Ber: C = 60,0 %; H = 8,0 %.
Gef: C = 60,1 %; H = 8,0 %.

Die optische Untersuchung[37]) legte dar, daß der Isopropyliden-malonsäure-diäthylester entstanden war, was durch nachfolgende Verseifung noch bestätigt wurde. Man kochte das Produkt mit 40%iger wässriger Kalilauge und machte dann mineralsauer; dabei schied sich eine feste Säure ab, die bei 170—171° schmolz, d. h. bei dem in der Literatur[38]) für Isopropyliden-malonsäure angegebenen Schmelzpunkt.

[37]) Siehe Tabelle II.
[38]) B. 28, 786 (1895).

Dimethylfumarsäure-dimethylester.

Zur Darstellung der Dimethylfumarsäure benutzte man die von Fittig angegebene Vorschrift und erhielt durch 10stündiges Kochen von 26 g Pyrocinchonsäureanhydrid mit 33%iger Natronlauge (144,4 g NaOH in 337 g Wasser gelöst), 7 g reine Dimethyl-fumarsäure. Durch sechsstündiges Kochen mit absolutem Methylalkohol und Schwefelsäure gewann man aus der Säure in guter Ausbeute den Dimethylfumarsäure-dimethylester vom Schmelzpunkt 41°.

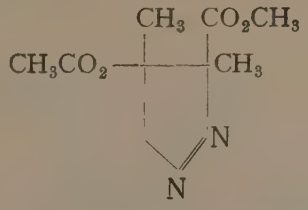
Da Verseifungsversuche von Harres[39]) nicht zur Dimethylfumarsäure geführt hatten, sondern zum Pyrocinchonsäureanhydrid, wurden bei dieser Gelegenheit die Versuche wiederholt.

Man versetzte 1 Mol Ester mit einer methylalkoholischen Lösung von 4 Mol Kalilauge und ließ 24 Stunden in der Kälte stehen. Nach Absaugen des Alkohols im Vacuum säuerte man unter Kühlung mit Salzsäure 1 : 1 an; die dabei ausgefallene Säure wurde durch Mischschmelzpunkt als Dimethylfumarsäure identifiziert. Eine zweite Verseifung, bei Wasserbadtemperatur ausgeführt, lieferte das gleiche Ergebnis.

Dimethylfumarsäure-dimethylester und Diazomethan.

15 g Ester wurden in gewöhnlichem Aether gelöst und mit einer Lösung von 3,7 g Diazomethan zusammengegeben. Das Gemisch blieb im Eisschrank stehen; als nach 14 Tagen die gelbe Farbe der Lösung nicht weiter verblaßte, wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Das Kondensationsprodukt ging unter 11 mm Druck konstant bei 150° ohne Zersetzung als farbloses Oel über und stellt den 4,5-Dimethyl- Δ^1-pyrazolin-trans-4,5-dicarbonsäure-dimethylester

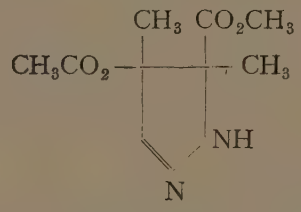


dar. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich; bei der spektrochemischen Untersuchung zeigte sie die für Δ^1-Pyrazoline üblichen normalen

[39]) Dissertation Marburg 1929.

Wert[40]). Das gefundene Isopyrazolin ist nicht identisch mit dem festen Isoprazolin, das erhalten wurde durch Kondensation von Dimethylmaleinsäure-dimethylester mit Diazomethan; ein vergeblicher Impfversuch, der mit dem fraglichen Präparat vorgenommen wurde, bestätigte dieses. Beim Vermischen von 1 g des Isopyrazolins mit der berechneten Menge Phenylisocyanat trat nicht die geringste Wärmeentwicklung auf.

Die Umlagerung wurde mit Salzsäure 1:1 ausgeführt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man im Vacuum und erhielt ein farbloses zähes Oel, das bei 158° unter 13 mm Druck siedete. Die Substanc erstarrte alsbald in der Vorlage zu einer kristallinen Masse und zeigte aus Benzin (70—80°) umgelöst einen Schmelzpunkt von 58—61°. Der Körper ist der 4,5-Dimethyl-Δ^2-pyrazolin-trans-4,5-dicarbonsäure-dimethylester;



leicht löslich in Aether, Aethyl- und Methylalkohol, schwer in Benzin.

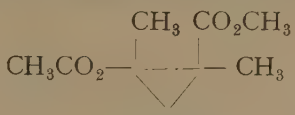
0,1330 g Sbst. — 15,3 ccm N (16°, 759 mm).
Ber: N = 13,1 %; Gef: N = 13,3 %.

Das Pyrazolin ist nicht identisch mit dem bei 71—73° schmelzenden 4,5-Dimethyl-Δ^2-Pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester, der durch Kondensation und Umlagerung von Dimethylmaleinsäure-dimethylester mit Diazomethan erhalten worden war. Der Mischschmelzpunkt der beiden Isomeren lag bei 41°.

Zur Zersetzung erhitzte man 10 g Isopyrazolin in der üblichen Weise; bei 180° trat die Stickstoffabspaltung ein. Nach beendigter Reaktion ließ man das Zersetzungsprodukt noch eine halbe Stunde unter Rückfluß sieden und destillierte danach über. Die Substanz war gegen alkalische Permanganatlösung praktisch beständig und siedete unter gewöhnlichem Druck bei 210°. Wie die Permanganatprobe und die spektrochemische Untersuchung[41]) erkennen ließen,

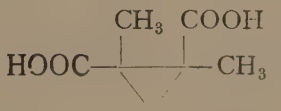
[40]) Siehe Tabelle I.
[41]) Siehe Tabelle II.

lag ein Cyclopropanderivat vor, und zwar der 1,2-Dimethyl-cyclopropan-trans-1,2-dicarbonsäure-dimethylester:



0,1122 g Sbst. — 0,2388 g CO_2; 0,0790 g H_2O.
Ber: C = 58,0 %; H = 7,5 %.
Gef: C = 58,0 %; H = 7,9 %.

Zur Verseifung wurden 5 g des Esters mit 4,5 g Kalilauge in methylalkoholischer Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Nachdem zur Trockne gedampft war, wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich die Säure rein weiß aus und schmolz nach dem Absaugen und Trocknen bei 230 — 231°. Die 1,2-Dimethyl-cyclopropan-trans-1,2-dicarbonsäure



kristallisierte aus Wasser in feinen Nadeln; sie ist schwer löslich in Chloroform, Petroläther, Benzin und Benzol und leicht in Alkohol und Aether; Ausbeute 2,9 g.

0,1000 g Sbst. verbrauchten 12,83 ccm
0,1 n Natronlauge; berechnet: 12,65 ccm.
4,270 mg Sbst. — 8,405 mg CO_2; 2,470 mg H_2O.
$C_7H_{10}O_4$. Ber: C = 53,1 %; H = 6,4 %.
Gef: C = 53,1 %; H = 6,5 %.

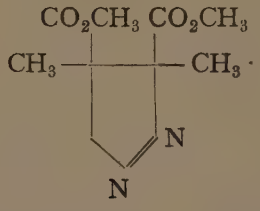
Die Mutterlauge wurde eingedampft und das trockne Salzgemisch mit Aether extrahiert. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb eine kleine Menge cis-Säure, die noch durch trans-Säure verunreinigt war. Zur Trennung der beiden Säuren digerierte man in der Kälte mit Acetylchlorid, dabei ging die cis-Säure unter Bildung ihres Anhydrids in Lösung, während die trans-Säure in kaltem Acetylchlorid ungelöst blieb und abfiltriert werden konnte. Jetzt wurde das Acetylchlorid verdampft und das zurückgebliebene ölige Anhydrid mit Wasser verkocht; beim langsamen Einengen im Schwefelsäure-Exsikkator kristallisierte die cis-Säure in feinen flachen Spießen aus und schmolz bei 115 — 117°.

0,5 g der 1,2-Dimethyl-cyclopropan-trans-1,2-dicarbonsäure wurden mit 15 ccm Acetylchlorid zwei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht, wobei die Säure langsam in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren des Säurechlorids hinterblieb ein leicht gelb gefärbtes Oel, daß das Anhydrid der trans-Säure darstellte; durch Kochen mit Wasser wurde die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 230 — 231° zurückerhalten.

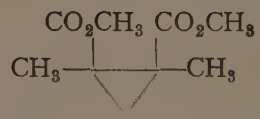
Dimethylmaleinsäure-dimethylester und Diazomethan.

Durch 60 stündiges Kochen von 40 g Pyrocinchonsäureanhydrid mit 300 g absolutem Alkohol und 20 g Schwefelsäure erhielt man nach der Aufarbeitung 39 g Dimethylmaleinsäure-dimethylester.

Die Kondensation verlief wie bereits von v. Auwers und Cauer[42]) beschrieben; man erhielt in guter Ausbeute den 4, 5-Dimethyl-Δ^1-pyrazolin-4, 5-dicarbonsäure-dimethylester:



vom Schmelzpunkt 49—51°. Zur Zersetzung erhitzte man 13 g des Isopyrazolins in der üblichen Weise im Destillierkolben; die Stickstoffentwicklung begann bei 170° und war bei 190° heftig. Nach beendeter Reaktion ließ man zur vollständigen Stickstoffabspaltung noch eine halbe Stunde unter Rückfluß sieden und destillierte dann über. Das Zersetzungsprodukt ging bei 215 — 216° über. Es zeigte sich gegen alkalische Permanganatlösung beständig und war in organischen Mitteln leicht löslich. Die spektrochemische Untersuchung ließ erkennen, daß ein Cyclopropanderivat entstanden war und zwar der 1,2-Dimethyl-cyclopropan-cis-1,2-dicarbonsäure-dimethylester:



[42]) a. a. O.

Die Analyse bestätigte dies.

4,350 mg Sbst. — 9,275 mg CO_2; 3,070 mg H_2O.
$C_9H_{14}O_4$ Ber: C = 58,0 %; H = 7,6 %.
Gef: C = 58,2 %; H = 7,9 %.

Die Verseifung wurde durch halbstündiges Kochen von 5 g Ester mit 4,5 g Kalilauge in methylalkoholischer Lösung durchgeführt. Nach dem Eindampfen wurde mit Salzsäure 1 : 1 angesäuert und mit Aether extrahiert. Jetzt wurde der Aether abdestilliert; man erhielt 4,1 g rohe Säure, die eine breiige Masse darstellte. Mit wenig Wasser verrieben, blieben 0,2 g Säure ungelöst zurück, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 230 — 231° schmolz und durch Mischschmelzpunkt als 1,2-Dimethylcyclopropan-trans-1,2-dicarbonsäure identifiziert wurde. Die Hauptmenge der Säure war beim Verreiben mit Wasser in Lösung gegangen, sie kristallisierte beim langsamen Verdunsten des Wassers im Schwefelsäure-Exsikkator in farblosen, flachen Spiessen und zeigte einen Schmelzpunkt von 115—117°. Die vorliegende Säure ist die 1,2-Dimethyl-cyclopropan-cis-1,2-dicarbonsäure:

sie ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Wasser, mäßig in Benzol und Benzin und schwer in Petroläther.

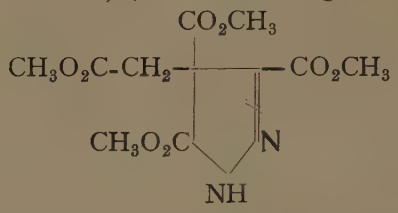
Eine Titration mit 0,1 n Natronlauge bestätigte, daß die Säure zweibasisch war.

0,1000 g Sbst. — verbrauchten 12,65 ccm
0,1 n NaOH; ber: 12,65 ccm 0,1 n NaOH.
3,795 mg Sbst. — 7,430 mg CO_2; 2,285 mg H_2O.
$C_7H_{10}O_4$ Ber: C = 53,1 %; H = 6,4 %.
Gef: C = 53,4 %; H = 6,7 %.

Das Anhydrid der cis-Säure ist ein Oel und bildet sich schon in der Kälte mit Acetylchlorid; durch Kochen mit Wasser konnte die cis-Säure regeneriert werden.

Aconitsäure-trimethylester mit Diazoessigsäure-methylester.

Der Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonessigsäure-tetramethylester



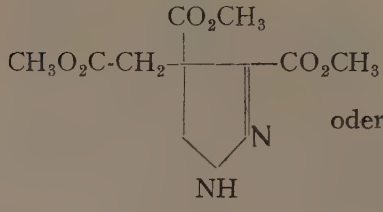
wurde nach Buchner[43]) durch Kondensation von Aconitsäure-methylester mit Diazoessigsäure-methylester hergestellt. Man erhielt in gleicher Ausbeute wie Buchner als Hauptprodukt einen Ester vom Schmelzpunkt 103° und nur zum geringen Teil der isomeren Ester vom Schmelzpunkt 153°.

Versuche, die 1-Carboxyäthyl- und 1-Carboxyamylderivate der Ester darzustellen, mißlangen. Nach mehrstündigem Kochen der Ester vom Schmelzpunkt 103° und 153° mit Chlorameisensäure-äthyl- bezw. -amylester hatte keine Reaktion stattgefunden. Der Ester vom Schmelzpunkt 103° ging bei dieser Behandlung in den isomeren Ester vom Schmelzpunkt 153° über.

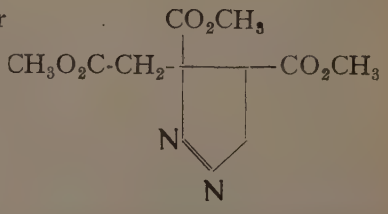
Zur Darstellung der 1-Methyl-Derivate wurden die beiden Ester je in einem Bombenrohr mit Jodmethyl versetzt und 10 Stunden im Wasserbadofen erhitzt; ein anderes Mal im Xylolofen. In allen Fällen wurde kein Methylderivat erhalten; bei dem Ester vom Schmelzpunkt 103° war Umlagerung zu dem isomeren Ester vom Schmelzpunkt 153° erfolgt.

Beim Zusammenbringen von 1 g Ester mit der berechneten Menge Phenylisocyanat trat keine Erwärmung ein, selbst nach vierwöchentlicher Einwirkung im geschlossenen Reagenzrohr war keine Veränderung des Esters festzustellen.

Die spektrochemischen Untersuchungen der beiden isomeren Ester



oder



wurden in Chinolin ausgeführt, die gefundenen Konstanten sind aus Tabelle I ersichtlich.

[43]) B. 27, I, 873 (1894).

Aconitsäure-trimethylester mit Diazomethan.

25 g Aconitester wurden mit einer ätherischen Lösung von 4,8 g Diazomethan (aus 24 ccm Nitrosomethylurethan) kondensiert. Am nächsten Tag wurde die Hauptmenge des Aethers bei 40—50° abdestilliert und der Rest des Aethers im Vacuum abgesaugt. Das gelbe ölige Kondensationsprodukt wurde einer Vacuumdestillation unterworfen (im Wasserstoffstrom), wobei zwei Fraktionen aufgefangen wurden. Die Hauptmenge verharzte bei der Destillation.

Die erste Fraktion betrug 3 g eines farblosen Oeles vom Siedepunkt 146—148° unter 14 mm Druck. Die Substanz war stickstoffrei und gab bei der Verbrennung Werte, die auf Cyclopropan-1,2-dicarbon-1-essigsäure-trimethylester stimmten, was durch eine spektrochemische Untersuchung auch bestätigt wurde [44]). Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,1773 g Sbst. — 0,3376 g CO_2; 0,1064 g H_2O.
$C_{10}H_{14}O_6$ Ber: C = 52,2 %; H = 6,1 %.
Gef: C = 52,0 %; H = 6,7 %.

Die zweite Fraktion betrug 2 g und ging als farbloses, dickflüssiges Oel über, das alsbald in der Vorlage zu einer kristallinen Masse erstarrte. Aus Benzol kristallisierte die Substanz in weißen, verfilzten Nädelchen, die bei 138° schmolzen. Analysenwerte und Schmelzpunkt ließen darauf schließen, daß der Pyrazol-4,5-dicarbonsäure-methylester entstanden war. Als Vergleichspräparat stellte man das Pyrazol aus dem Pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-methylester durch Oxydation dar [45]). Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Die Analysen des Pyrazol-4,5-dicarbonsäure-methylesters ergaben für Stickstoff:

0,0790 g Sbst. — 11,0 ccm N (21°, 728 mm).
$C_7H_8O_4N_2$ Ber: N = 15,3 %; Gef: N = 15,5 %.

Methyl-acetyl-aceton und Diazoessigester.

Beim ersten Versuch hielt ich genau die Vorschrift, die Klages für die Vereinigung von Acetylaceton mit Diazoessigester gibt, ein, indem ich 7,5 g Methyl-acetyl-aceton und 7,5 g Diazoessigsäure-äthylester mit 30 ccm

[44]) Siehe Tabelle II.
[45]) B. 32, 2300 (1894).

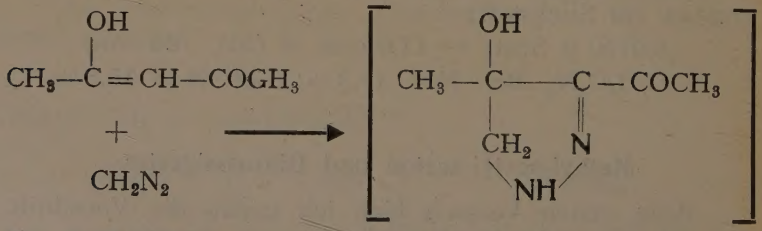
1½%iger Natronlauge vermischte und zunächst zwei Stunden auf 80°, dann weitere zwei Stunden auf 90° erhitzte. Nach dem Erhitzen wurde abgekühlt und unter Schütteln mit 300 ccm 1½%iger Natronlauge versetzt. Die klare Lösung wurde in Kältemischung gestellt und auch mehrere Tage im Eisschrank aufbewahrt, ohne daß sich das gewünschte Pyrazol ausschied, wie dies nach dem Beispiel von Klages beim Acetylaceton mit Diazoessigester der Fall sein sollte.

Bei einem anderen Versuch erhitzte man das Gemisch von 10 g Methyl-acetyl-aceton, 10 g Diazoessigester und 30 ccm 1½%iger Natronlauge sofort drei Stunden auf 90° und weitere drei Stunden auf 100—110°. Nach dieser Behandlung säuerte man zur Zersetzung von etwaigem unverbrauchten Diazoessigester an, extrahierte mit Aether und trocknete. Jetzt verdampfte man den Aether und destillierte im Vacuum, dabei erhielt man zwei Fraktionen. Der eine Anteil war unverändertes Methylacetylaceton, während Fraktion II ein stickstoffhaltiges gelbes Oel darstellte, das unter ständiger Zersetzung bei 130—140° unter 12 mm Druck überging. Eine Analyse ergab nur 3,8 % Stickstoff; das gewünschte Pyrazol mußte jedoch 12,9 % Stickstoff enthalten.

Da auch bei wiederholten Ansätzen kein definierbares Kondensationsprodukt isoliert werden konnte, gab man weitere Versuche auf.

Acetylaceton und Diazomethan.

Es war nach den Versuchen von Klages mit Acetylaceton und Diazoessigester anzunehmen, daß sich Diazomethan im gleichen Sinne anlagern würde.



Da die Kondensationen mit Diazomethan schon bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung stattfinden, war bei dem Gelingen dieser Reaktion in diesem Falle auch die Möglichkeit gegeben, das primäre Produkt als Oxypyrazolin zu isolieren.

Zu diesem Zwecke ließ man ein Gemisch von 5 g Acetylaceton und 10 ccm 1½%ige methylalkoholische Lauge in eine ätherische Lösung von 1,8 g Diazomethan eintropfen. Das Gemisch zeigte aber selbst nach mehreren Tagen nicht die geringste Entfärbung. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man das Acetylaceton unverändert zurück, es war keine Reaktion erfolgt.

Auch ein anderer Kondensationsversuch mit Diazomethan und dem O-Aethyläther des Acetessigesters verlief negativ. Man ließ die Komponenten in ätherischer Lösung einmal 3 Tage und ein anderes Mal 10 Tage aufeinander einwirken. Beide Versuche lieferten nach der Aufarbeitung die Ausgangsprodukte unverändert zurück. Das gleiche Ergebnis brachte ein Versuch, Diazomethan mit β, β-Dimethylacrylsäure-methylester zu kondensieren, man ließ das Gemisch in ätherischer Lösung mehrere Wochen stehen und stellte dann fest, daß die Substanzen nicht miteinander reagiert hatten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Mai 1929 begonnen und im Dezember 1933 abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungs-Rat Professor Dr. K. von Auwers, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, bin ich für seine rege Anteilnahme und Unterstützung zu größtem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Franz Heinrich Ernst Koenig, wurde am 21. November 1902 in Wiesbaden als Sohn des Malers und Farmers Franz Koenig, und seiner Ehefrau Margarethe, geb. Meyer, geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin katholischer Konfession.

Von Ostern 1909 bis Juli 1911 besuchte ich die Volksschule in Wiesbaden. Im August 1911 folgte ich meinem Vater nach Deutschsüdwest-Afrika, wo ich in Grootfontein und auf Farm Chusib bis 1916 Privatunterricht genoß. Von Januar 1916 besuchte ich die deutsche Schule (ehem. Kaiserliche Realschule) in Windhuk, die ich im Dezember 1920 mit dem Zeugnis der bestandenen Schlußprüfung verließ.

Im Januar 1921 trat ich in Tsumeb in den Dienst der Oktavi Minen- und Eisenbahn-Gesellschaft und war dort im Hüttentechnischen Laboratorium bis Juni 1923 als Praktikant tätig.

Ich kehrte im Juli 1923 nach Deutschland zurück und hielt mich von Oktober 1923 bis Januar 1925 zur weiteren praktischen und technischen Ausbildung in Duisburg auf. In dieser Zeit war ich dort an der Staatlichen Maschinenbau- und Hüttenschule eingeschrieben. Ab Wintersemester 1925 studierte ich Chemie in Marburg. Hier bestand ich das erste Verbands-Examen im November 1927 und das zweite im März 1929. Vom Sommersemester 1929 bis Wintersemester 1931 war ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Das Rigorosum bestand ich am 4. Mai 1932; seit dieser Zeit bin ich Assistent bei Herrn Professor Dr. L. Anschütz an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:
Anschütz, v. Auwers, Baars, Krollpfeiffer, Meerwein, Reissert, Strecker, Thiel, Wittig, Weigel.